

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA DE MANRESA

Grau en ENGINYERIA QUÍMICA

CARACTERITZACIÓ MITJANÇANT GC-MS DELS LÍPIDS DE LA *Typha angustifolia*

IRINA CANOVAS ORENES

TUTOR: F. XAVIER DE LAS HERAS CISA

Introducció	3
Metodologia experimental.....	4
Materials i mètodes	5
Descripció botànica, obtenció i origen de la planta.....	5
1. Descripció botànica	5
2. Ubicació a Catalunya	6
3. Etnobotànica	7
4. Origen de la planta	7
Mètode experimental	8
1. Mètode extractiu.....	8
Breu descripció del Soxhlet	8
Addició del patró intern	9
2. Mètode analític	9
Tècniques d'identificació de compostos	9
Funcionament de la tècnica de cromatografia de gasos i espectrometria de masses (GC-MS)	10
Anàlisi quantitativa.....	12
Mètode del patró intern	12
Quantificació dels compostos segons el mètode del patró intern	12
Resultats.....	13
Fulles	14
Inflorescències.....	21
Discussió.....	26
Alcans	28
Alcohols	29
Aldehids.....	31
Àcids carboxílics	32
Àcids fenòlics.....	33
Esterols	34
Amides.....	35
Ftalats	36
Patró intern	37
<i>Typha angustifolia</i>	38

Conclusions	39
Bibliografia	40

Introducció

En el present projecte es pretén caracteritzar qualitativa i quantitativament els components de les parts aèries de la *Typha angustifolia*, planta de la família de les tifàcies molt habitual en cursos d'aigua lents o bé en aiguamolls.

Es parteix d'una mostra ja extreta i processada, així doncs, l'objectiu principal és la comparativa amb la possible bibliografia ja escrita de la planta i la identificació dels components químics que la conformen. La mostra de fruits i fulles de la planta en qüestió va ésser presa en els aiguamolls de la Bòbila de Santpedor i processada mitjançant la tècnica d'anàlisi de Cromatografia de Gasos acoblada a una posterior Espectrometria de Masses (CG-EM). L'elecció de la tècnica es justifica ja que aquesta és molt robusta i permet la identificació d'un ampli ventall de compostos químics.

Degut a la poca bibliografia escrita sobre la composició química de la *T. angustifolia* es realitza un escombrat exhaustiu de les dues mostres (fulles i inflorescència) on es determinen un total de 57 compostos identificats amb claredat.

Fins a dia d'avui, una varietat de compostos han estat aïllats i caracteritzats, inclosos onze compostos fenòlics identificats en les inflorescències femenines de la *T. latifolia*, un nou glucòsid de flavonol, tres esteroides i tres àcids greixosos, diversos estigmasterols lliures i acil-glucosilats, dos carotenoides i, 2-clorofenol i salicil aldehyd en els extractes de la *T. latifolia* (He, Simoneit, Jara, & Jaffé, 2015). A partir d'aquí es procurarà anar una mica més enllà i no només intentar identificar els compostos descrits fins aleshores, sinó que també s'intentarà d'identificar-ne de nous.

Arrel de l'estudi de (Basas, 2015) s'ha escollit aquesta planta ja que no ha estat molt estudiada però contradictòriament és utilitzada des de fa molts anys en diversos usos i coneguda arreu per aquests. Podríem equiparar-la al jonc marí o al jonc boval per les seves similituds morfològiques i fitoquímiques.

Metodologia experimental

Alguns metabòlits de les plantes, com els continguts en els seus olis essencials poden analitzar-se molt bé sense cap derivatització química prèvia (Jennings & Shibamoto, 1980; Basas, 2015). Això és així perquè aquestes matrius inclouen metabòlits naturalment volàtils com els alcohols, els èsters i els monoterpens i sesquiterpens. Però en el nostre cas, s'inclou la trimetilsililació que ens permet facilitar-ne l'anàlisi. Algunes de les molècules, han estat derivatitzades a través d'una reacció d'aquest tipus en els grups hidroxil d'alcohols (R-OH) i àcids carboxílics (R-COOH) i, dels grups amino (R-NH₂) abans de ser introduïdes en el sistema cromatogràfic, a fi de millorar-ne les propietats de volatilitat, reduir-ne la polaritat dels grups funcionals, facilitar-ne la separació per CG i interpretació dels seus espectres de masses i modificar-ne l'estabilitat tèrmica en el sentit de fer-la més gran.

L'Espectre de Masses (EM) dels compostos químics amb grups alcohol i àcid sililats proporciona un fragment resultant de la pèrdua d'un dels grups metil (-CH₃) ([M-15]⁺) de la molècula, molt alt, que sovint esdevé, fins i tot, el pic base. Aquest ió permet deduir, quan no hi és, el pes molecular ([M]⁺).

Una desavantatge de la sililació té a veure amb el fet que, si la molècula conté molts grups sililables, el seu pes molecular es pugui situar fora de l'interval de valors de la massa que el detector és capaç d'integrar i que en el nostre sistema experimental tenia un valor màxim situat en el valor m/z 650.

Cal tenir en compte el reactiu utilitzat en la derivatització, el N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) que introdueix en l'extracte alguns artefactes formats durant el procés de trimetilsililació (Basas, 2015). La trimetilsililació dels compostos amb grups funcionals derivatitzables, n'incrementa la massa en 72 quan n'hi ha un de sol, en 144, quan n'hi ha dos, etc.

Materials i mètodes

Descripció botànica, obtenció i origen de la planta

1. Descripció botànica

Regne Plantes (Plantae), Subregne Plantes vasculars(Tracheophyta), Superdivisió Espermatòfits, les plantes amb llavors (Spermatophyta), Divisió Magnoliòfits, les plantes amb flors (Magnoliophyta), Classe Liliòpsids (Liliopsida), Subclasse Commelinide, Ordre Tifes (Typhales), Família Tifàcies (Typhaceae), Gènere Typha, Espècie Typha angustifolia, la boga de riu de fulla estreta.

La boga o balca de fulla estreta (*Typha angustifolia*) és una gran herba de la família de les tifàcies que arrela dins de l'aigua, la trobarem normalment a la vora més interior de la riba dels cursos calcats d'aigua, dels tolls de rieres i de les basses. Té rizomes subterranis que li permeten d'estendre's i fer poblament monoespecífics i, a vegades mixtes amb la seva congènere, la boga de fulla ampla (*T. latifolia*). La boga de fulla estreta treu unes fulles basals en forma de cinta llarga, que poden arribar als 2 metres d'alçada i d'entre 4 i 12 mm d'amplada quan són fresques, mentre que en sec redueixen de 3 a 8 mm, d'un color verd blavís (Stevens, 2006). En la part superior de les tiges hi trobem la inflorescència que consta de dues parts; la inferior com un pur havà gruixut que conté les flors femenines i, en posició contigua o molt poc separada, la part superior més estreta i clara on hi ha les flors masculines. A diferència de la boga de fulla ampla, la de fulla estreta no sol ser tan robusta. La base blanca de les tiges de la boga és comestible, com la d'un jonc boval (*Scirpus holoschoenus*) amb l'avantatge que té molta més substància.



Figura 1: *Typha angustifolia* (GBIF, 2016)

La boga de fulla estreta és una espècie molt adequada per als aiguamolls artificials amb funció de depuració de l'aigua, ja que viu bé en aigües eutròfiques. En canvi i a diferència del canyís (*Phragmites australis*), la boga de fulla estreta tolera malament la salinitat. S'utilitza com a indicador biològic de sòls rics en nutrients i d'alcalinitat ja que creix en zones de pH entre 5,5 i 8.

2. Ubicació a Catalunya

A primer cop d'ull s'observa una lleugera dispersió pel territori de l'estat espanyol. Degut a que la planta viu en zones humides no és pròpia de territoris de secà i a les zones interiors està situada a prop de rius.



Figura 2: Citacions de *Typha angustifolia* a l'estat espanyol (Font, Generalitat de Catalunya, & Universitat de Barcelona, 2016)

En el cas dels països Catalans, la planta es troba citada 344 vegades en el Banc de Biodiversitat de Catalunya, unes 60 més que la seva anàloga i la seva existència arreu de Catalunya és homogènia tot i que com s'observa en la distribució altitudinal és una planta que trobarem majoritàriament a cotes inferiors a 200 m.

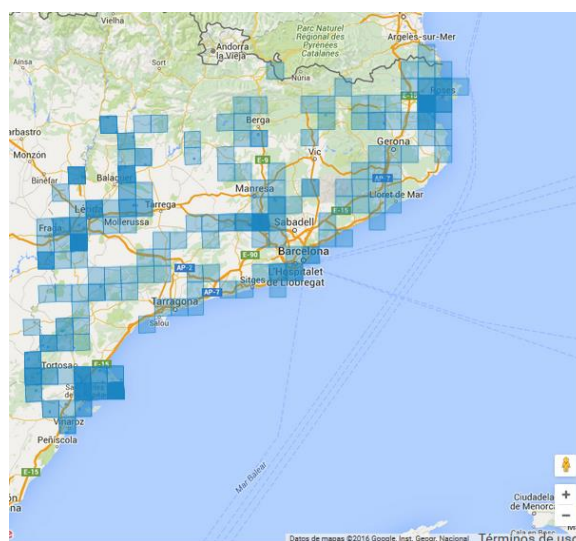


Figura 3: Citacions de *Typha angustifolia* (Font, Generalitat de Catalunya, & Universitat de Barcelona, 2016)

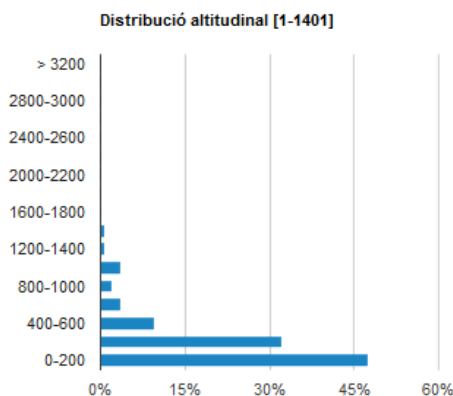


Figura 4: Distribució altitudinal de la planta (Figura 2) (Font, Generalitat de Catalunya, & Universitat de Barcelona, 2016)

3. Etnobotànica

De la boga se n'han utilitzat tradicionalment les fulles en cistelleria i per a fer sostres de poca resistència (Flora y fauna de Malpica del Tajo, 2016). Pel que fa les flors, tenen una gran sortida en el mercat com a ornamentació.

També se'n poden recollir els brots a l'hivern i a la primavera i consumir-se com a aliment, com si de verdura es tractés. En el cas de les flors masculines (les superiors), es poden consumir abans de que madurin i surtin del capoll i, les llavors es poden torrar a mode de fruit sec. Finalment, les arrels de la planta, es poden menjar tant crues com cuites depenent de la regió (Vive la naturaleza, 2001-2016).

Actualment, la seva resistència a medis on hi ha poca concentració d'oxigen i un alt grau de contaminació ha ampliat la seva aplicació en el camp de la depuració d'aigües residuals. També es pot utilitzar per la fabricació de paper degut al teixit fibrós que presenten les seves fulles (Rodríguez, 2012).

4. Origen de la planta

El material vegetal utilitzat per a fer l'extracció és d'origen natural i es va recollir a data 14 d'agost de 2006 per J. Bassas als aiguamolls de la Bòbila de Santpedor, a la comarca del Bages. La mostra presa inclou tija, fulles i inflorescències, és a dir, la flor de la planta, però en el present projecte només se n'han estudiat fulles i flors.

Mètode experimental

1. Mètode extractiu

Breu descripció del Soxhlet

L'extracció Soxhlet permet extreure components d'una matriu sòlida utilitzant un dissolvent líquid a reflux i treballant en mode continu. Així doncs, eliminem tot tipus d'impureses insolubles. Cal que la mostra sigui afí al dissolvent escollit per tal d'aïllar els components de la matriu sòlida i fer-los passar a la matriu líquida durant el procés.

El muntatge d'un sistema Soxhlet es pot veure a la Figura 5.

Dins del cos del Soxhlet (4) es col·loca una càpsula de cel·lulosa, anomenada didal, on s'introdueix la mostra sòlida (5). El solvent s'escalfa des del baló (2) mitjançant una estufa, per exemple. A mesura que bull, puja fins a l'alçada del condensador (9), on aquest el retorna en forma de degoteig cap al cos del Soxhlet. Aquest procés és el que permet l'extracció dels components solubles de la mostra. A mesura que el solvent va omplint el recipient, també es va omplint el sifó lateral o superior (6) fins que finalment, vessa. És en aquest moment en què es dona el buidat del solvent (1) juntament amb l'extracte fins arribar al baló. Aquest cicle es repeteix a mesura que el solvent va bullint gràcies a la font de calor aportada mitjançant una manta elèctrica o bé una placa escalfadora.

Aquest conjunt de cicles permeten treballar en continu i obtenir bons resultats si hem deixat funcionar el sistema durant hores.

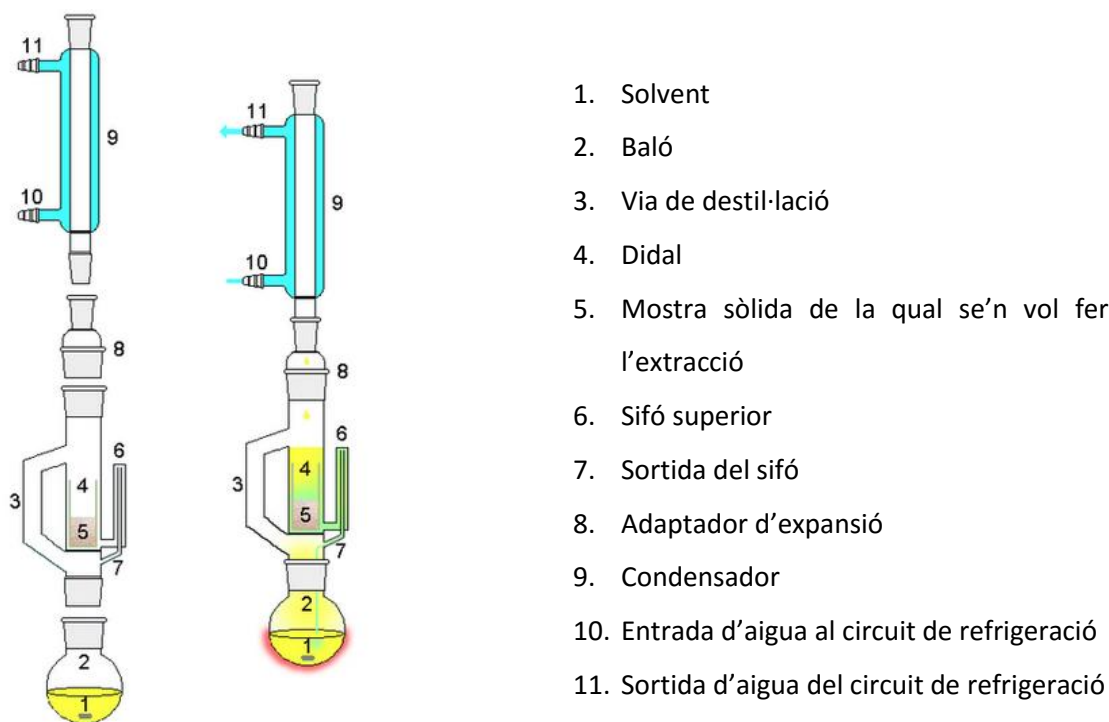


Figura 5: Muntatge extractor Soxhlet (Wikipedia, 2016)

Prèviament abans de l'extracció cal fer una neteja exhaustiva dels aparells per evitar posteriors contaminacions. Es fa una neteja amb aigua i sabó de totes les parts dels soxhlets. Després es fa el muntatge dels aparells i es fa un reflux d'un dia aproximadament, recirculant una barreja de pentà/diclorometà 7:3. També s'introdueixen els didals de cel·lulosa amb llana de vidre que s'utilitzaran posteriorment per les extraccions. Un cop parat i refredat, posem els didals a l'estufa per eixugar-los.

S'ha d'evitar qualsevol contacte ja sigui del material de vidre com del teixit vegetal amb qualsevol estri de plàstic, per no contaminar-los amb ftalats.

Addició del patró intern

Una vegada finalitzat el procés d'extracció de la mostra, obtenim una mescla en el baló de dissolvent i compostos afins a aquest provinents de la planta. Els dissolvents escollits solen ser amb temperatures d'ebullició baixes, per tant, força volàtils i el següent procediment a seguir és, posar el baló en el rotavapor per portar la mescla a en estat de quasi sequedat. Abans però, cal addiciona-hi el patró intern escollit, en el nostre cas la friedelina.

Arribats en aquest punt, la major part del dissolvent s'ha evaporat però al fer-ho a poca temperatura hem minimitzat el perill de perdre compostos volàtils i, la poca quantitat que queda de la mostra es pot transferir a un vial amb l'ajut d'una pipeta Pasteur.

Quan ho tenim al vial, és el moment de l'addició de l'agent sililant, en el nostre cas BSTFA, i de l'isooctà que actua com a dissolvent. Aquesta mescla es porta a una temperatura d'aproximadament 70°C durant un termini d'una hora. La finalitat d'aquest procés és la derivatització dels grups polars, és a dir, convertir els polar en apolars i, d'aquesta manera facilitar-los així el seu pas per la columna, ja que aquesta és apolar.

Finalment, tenim la mostra a punt per a ser punxada al espectròmetre de masses.

2. Mètode analític

Tècniques d'identificació de compostos

Quan es tracta d'identificar quins són els compostos d'una mescla orgànica es sol fer una anàlisi que té en primer lloc una separació de dits compostos mitjançant la tècnica de cromatografia de gasos i, en segon lloc una identificació amb una espectrometria de masses. Aquesta identificació també la podríem fer mitjançant la tècnica de ressonància magnètica nuclear (NMR), la base de la qual és el moment magnètic i angular del que disposen tots els nuclis que posseeixen un nombre imparell de protons o neutrons. Tot i que la NMR s'ha estat utilitzant durant molts anys, des del 1940 aproximadament i que, permet recuperar la mostra, presenta els inconvenients de tenir una sensibilitat i resolució baixes, i de només ser aplicable

als productes que es troben en una major proporció. Per aquests motius l'espectrometria de masses ha agafat més força en els darrers anys.

Sovint, s'aplica una tècnica darrera l'altra en el mateix aparell anomenada *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) el fonament de la qual és la ionització electrònica de la mostra seguida d'una separació dels seus ions (ió molecular i fragments) segons la seva relació massa-càrrega. L'espectre que s'obté és únic per a cada component, així doncs podem fer un anàlisi qualitatiu i quantitatiu. D'altra banda, tot i que es poden detectar molts compostos a la vegada, s'ha estimat que en una anàlisi per GC-MS típica, només es poden identificar sense ambigüitat d'un 20 a un 30% dels pics detectats.

Els paràmetres més importants que permeten gestionar el procés d'identificació dels compostos que constitueixen les mescles són l'espectre de masses a través de les característiques úniques del qual s'hauria de reconèixer de manera no ambigua qualsevol molècula i, a més a més, la posició que ocupa en el cromatograma, que depèn de la forma com aquell ha estat separat en la columna de cromatografia i que alhora està condicionada per la manera com el compost ha interaccionat amb la seva fase estacionària, la qual cosa també depèn de les seves propietats fisicoquímiques específiques. La qualitat de la columna o les condicions de separació, també contribueix a resoldre la qüestió de la identificació (Isidorov & Szczepaniak, 2009).

Així, el temps de retenció és característic per a cada compost, i de gran importància quan es vol establir l'isòmer de què es tracta o bé quan la seva petita abundància ha resultat en l'obtenció d'un espectre de masses de poca qualitat.

En aquest treball s'ha fet servir una mostra de la planta estudiada mitjançant la tècnica de la Cromatografia de Gasos acoblada a una posterior Espectrometria de Masses (GC-EM) per tal d'identificar els compostos continguts en les fulles i la inflorescència d'aquesta.

Funcionament de la tècnica de cromatografia de gasos i espectrometria de masses (GC-MS)

A la Figura 6 es mostra una representació esquemàtica del muntatge, Primerament, la mostra és injectada a la fase mòbil, també anomenada gas portador, que pot ser heli, nitrogen o bé hidrogen. Aquest gas condueix la mostra a través de la columna cromatogràfica la qual conté l'anomenada fase estacionària, que sol ser un/s compost/s que interacciona selectivament amb els components de la mescla.

La columna és un conducte molt prim i en forma d'espiral que es troba dins un forn que pot ésser programat per augmentar la temperatura de forma gradual, aquesta fluctuació de la temperatura durant un període de temps s'anomena rampa de temperatura i, és molt utilitzada ja que facilita la separació dels components de la mostra. A mesura que la temperatura augmenta, aquells compostos amb punts d'ebullició més baixos elueixen abans que els que tenen punts d'ebullició més alts.

Cal poder replicar les condicions del mètode d'anàlisi (temperatura del forn, tipus de columna, etc.) d'un compost concret ja que aquest sempre eluirà al voltant del mateix temps de

retenció. Aquest fet ens permet identificar qualitativament diversos compostos en una matriu complexa. De totes maneres, cal tenir en compte que els compostos amb propietats similars sovint tenen temps de retenció molt similars i, això ens farà confondre quan no es puguin identificar amb claredat. Per aquest motiu, quan tractem amb mostres desconegudes ens cal anar acotant poc a poc i ajudar-nos d'altres mètodes analítics.

A mesura que els components elueixen de la columna, entren al detector de masses on pateixen una ionització. Són bombardejats per un feix d'electrons que els fragmenta en moltes unitats de diferents mides de la molècula original. Aquests fragments són ions carregats amb una massa concreta. Com que la majoria de fragments tenen càrrega +1, la relació massa/càrrega (m/z) representa normalment el pes molecular del fragment. El senyal, proporcional a la concentració de la mostra, és processat per un ordinador. El temps entre el moment de la injecció i el moment de l'elució s'anomena temps de retenció.

Un grup de 4 electroimants, anomenat quadrupol, orienta els fragments a través d'una obertura cap al detector. El quadrupol està programat de manera que només una certa massa passi a través d'aquesta obertura i la resta col·lisió contra les parets.

Finalment, el detector fa el recompte del nombre d'ions d'una massa específica. Aquesta informació s'envia a un ordinador per tal d'obtenir l'espectre de masses, que serà el que finalment analitzarem.

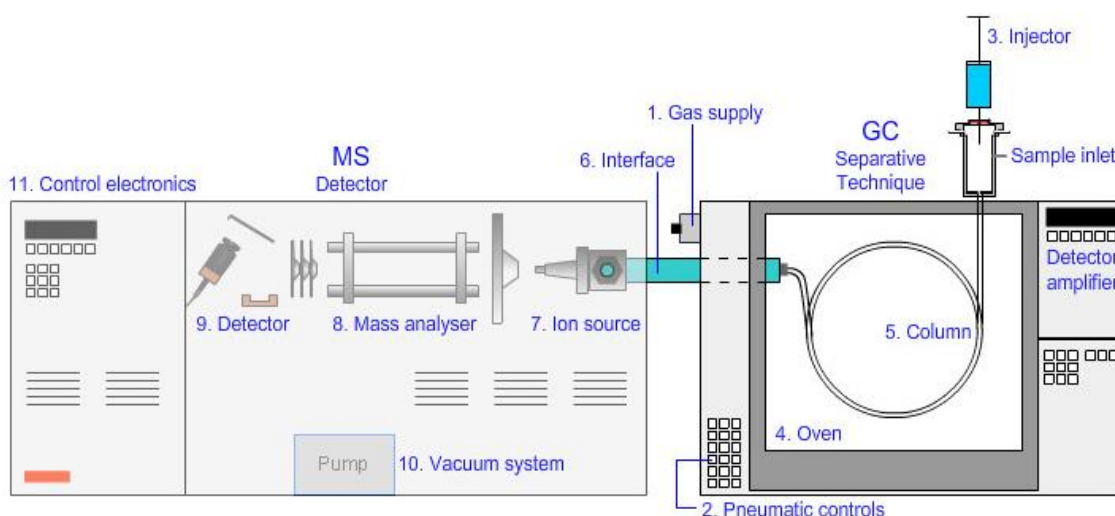


Figura 6: Cromatògraf de gasos acoblat a un Espectròmetre de masses (GC-MS) (Crawford scientific, 2016)

Per l'anàlisi dels compostos de les mostres del present treball es va utilitzar un aparell (MS/GC) FISONS INSTRUMENTS GC8000/MD80. La columna utilitzada va ser una TK-5Ms J&W Scientific (30 m de longitud x 0.25 mm de diàmetre intern x 0.25 μ m de gruix de la pel·lícula interior de metilpolisiloxà).

La rampa de temperatura aplicada va ser la següent: 1 minut a la temperatura inicial de 40 °C (T^a inicial del forn), amb un increment de 20°C/min fins a 230°C, mantenint 10 min a 230°C, i llavors un increment de 2°C/min fins a la temperatura final de 300°C, i 20 min a aquesta temperatura final. La temperatura del injector 275°C.

La ionització dels compostos es va portar a terme mitjançant impacte electrònic (EI), energia de 70 eV. En aquest cas, l'heli va ser la fase mòbil, és a dir, el gas portador. Es va realitzar l'escombrat de detecció entre valors d' m/z dels ions de 50 a 650 daltons.

Anàlisi quantitativa

En el mètode d'anàlisi qualitativa ens limitem a identificar els compostos de la mostra però quan es tracta d'una anàlisi quantitativa anem més enllà i el que volem és quantificar, és a dir, donar valors als compostos que hem identificat. Ara bé, identificar compostos amb claredat no és tasca senzilla i per això han calgut anys d'investigació i la implicació de diversos científics a la causa. Com és d'esperar els compostos més simples són els que primer es van identificar i els darrers de la cua estan essent els més complicats com per exemple els compostos fenòlics.

Actualment, però, aquesta tendència està canviant ràpidament. S'ha vist, per exemple, que les concentracions de polifenols varien molt d'unes plantes a les altres, fet que fa necessària una quantificació per tal de poder fer estudis comparatius entre diferents espècies, diferents situacions ambientals i/o fisiològiques, sobre la localització dels compostos en les diferents parts de la planta, etc. A més, el problema de la disponibilitat comercial de compostos de referència queda resolt a mesura que se'n van identificant i sintetitzant de nous (Escarpa & González, 2001)

Mètode del patró intern

Una de les metodologies més emprades per a la quantificació és el mètode del patró intern, aquest consisteix en afegir a la mostra desconeguda una quantitat coneguda d'una substància anomenada patró que sigui de naturalesa similar a l'analit/s però diferent als analits a determinar i, es compara la resposta l'aparell amb la resposta de la concentració coneguda del analit patró. D'entre les avantatges que presenta el mètode la més anomenada és que es requereixen poques injeccions, reduint així errors de manipulació i injecció de les mostres.

En aquest treball s'ha utilitzat com a patró intern la friedelina (3-friedelanona) i se n'han introduït 300 µL de dissolució en cada una de les mostres.

Quantificació dels compostos segons el mètode del patró intern

Ens basem en la incorporació a la mostra de 300 µL de friedelina, que, tal i com ja s'ha explicat anteriorment, és el compost que s'ha utilitzat com a patró intern. La unitat de mesura final que volem obtenir són mg de patró intern per cada kg de fulles o bé flors, en cada cas, utilitzant el pes humit de les mostres recollides.

$$[P_i]_{fulles} = \frac{300\mu L \cdot \frac{1L}{10^6\mu L} \cdot \frac{200\text{ mg friedelina}}{L}}{7,9275\text{ g fulles humides}} \cdot \frac{10^3\text{ g}}{1\text{ kg}} = 7,56\text{ mg fridelina/kg fulles}$$

$$[P_i]_{inf.} = \frac{300\mu L \cdot \frac{1L}{10^6\mu L} \cdot \frac{200\text{ mg friedelina}}{L}}{7,6360\text{ g inf. humides}} \cdot \frac{10^3\text{ g}}{1\text{ kg}} = 7,86\text{ mg fridelina/kg inf.}$$

Per a poder fer comparatives a nivell bibliogràfic ens caldrà fer la relació de pesos entre el material vegetal per tal de tenir-ho en pes sec ja que altres estudis així ho reflecteixen.

	Pes humit [g]	Pes sec [g]
Fulles	14,1983	3,6888
Inflorescències	10,1213	1,1043

Taula 1: Relació de pesos del material vegetal

Es pren una mostra de la planta, es pesa i es deixa assecar en el forn a temperatura constant de 105 °C fins que s'ha evaporat tota l'aigua i, llavors es torna a pesar. Aquest pas es repeteix fins a que obtenim un pes constant. Per saber el factor que relaciona els dos pesos, fem una divisió entre el pes humit i el sec.

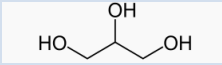
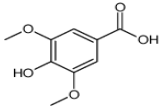
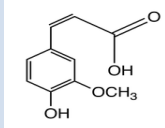
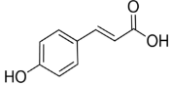
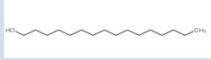
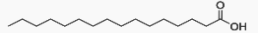
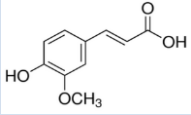

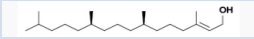

$$f_{fulles} = \frac{14,1983}{3,6888} = \mathbf{3,85}$$

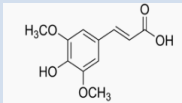

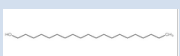
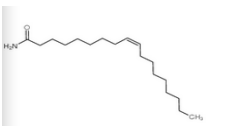

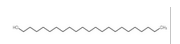
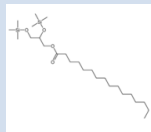
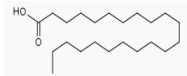

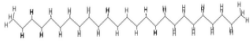

$$f_{inflorescències} = \frac{10,1213}{1,1043} = \mathbf{9,16}$$

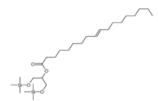
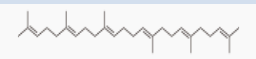
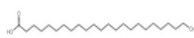

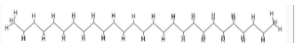
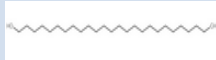

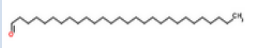

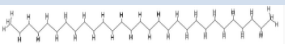
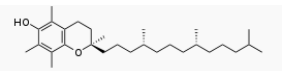
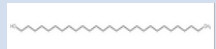
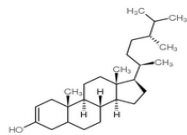
Resultats



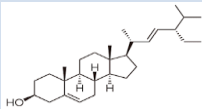
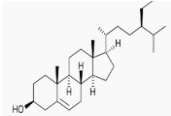


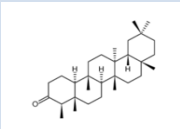
A continuació es mostren les taules de dades extretes del laboratori per a les dues mostres de la *Typha angustifolia*.

Fulles

RT	CAS n.	NOM	FAMÍLIA	FÓRMULA	PES MOLEC.	COMPOST	ÀREA	analit/ fridelina	quantitat	PES SEC (ppm)
07.14	56-81-5	Glicerol	Alcohols	C3H8O3	92,090		7357470255	15,68604846	118,587	1086,25
10.99	530-57-4	Àcid siríngic	Àcids fenòlics	C9H10O5	198,173		518404	0,001105232	0,008	0,08
11.13	1014-83-1	Àcid <i>cis</i> - ferúlic	Àcids fenòlics	C10H10O4	194,184		15311051	0,032642998	0,247	2,26
11.29	501-98-4	Àcid <i>p</i> - coumàric	Àcids fenòlics	C9H8O3	164,047		13635	2,90697E-05	0,000	0,002
11.40	36653-82-4	Hexadecanol	Alcohols	C16H34O	242,441		354128	0,000754997	0,006	0,05
11.99	57-10-3	Àcid hexadecanoic (palmític)	Àcids carboxílics	C16H32O2	256,424		252778453	0,538920978	4,074	37,32
12.38	537-98-4	Àcid <i>trans</i> - ferúlic	Àcids fenòlics	C10H10O4	194,184		38563081	0,082216079	0,622	5,69
12.91	112-92-5	Octadecanol	Alcohols	C18H38O	270,490		83546	0,000178119	0,001	0,01
13.07	7541-49-3	Fitol	Alcohols	C20H40O	296,540		1286262081	2,742297099	20,732	189,90
13.54	112-80-1	Àcid octadecenoic (oleic)	Àcids carboxílics	C18H34O2	282,461		311449300	0,664006601	5,020	45,98

13.75	530-59-6	Àcid sinàpic	Àcids fenòlics	C11H12O5	224,210		47094825	0,100405667	0,759	6,95
13.79	57-11-4	Àcid octadecanoic (esteàric)	Àcids carboxílics	C18H36O2	284,477		36924227	0,07872206	0,595	5,45
15.14	629-96-9	Eicosanol	Alcohols	C20H42O	298,547		2378400	0,005070724	0,038	0,35
15.98	301-02-0	Oleamida	Amides	C18H35NO	281,477		146705245	0,312774025	2,365	21,66
16.39	506-30-9	Àcid eicosanoic (araquídic)	Àcids carboxílics	C20H40O2	312,540		8814750	0,018792953	0,142	1,30
18.24	661-19-8	Docosanol	Alcohols	C22H46O	326,600		21537082	0,04591683	0,347	3,18
18.91	1188-74-5	2,3-bis(trimethylsilyloxy)propyl hexadecanoate	Àcids carboxílics	C25H54O4Si2	474,865		43565351	0,092880866	0,702	6,43
19.94	112-85-6	Àcid docosanoic (behènic)	Àcids carboxílics	C22H44O2	340,583		13563852	0,028917988	0,219	2,00
20.14	3133-01-5	Tricosanol	Alcohols	C23H48O	340,627		15901	3,39008E-05	0,000	0,002
21.26	629-99-2	Pentacosà	Alcans	C25H52	352,680		5015763	0,010693553	0,081	0,74
22.29	506-51-4	Tetracosanol	Alcohols	C24H50O	354,653		16309	3,47706E-05	0,000	0,002

22.50	56554-42-8	1,3-bis(trimethylsilyloxy)propan-2-yl octadec-9-enoate	Àcids carboxílics	C27H56O4Si2	500,902		15597954	0,033254672	0,251	2,30
23.74	111-02-4	Esqualè	Alcans	C30H50	410,730		4860426	0,010362377	0,078	0,72
24.33	557-59-5	Àcid tetracosanoic (lignocèric)	Àcids carboxílics	C24H48O2	368,637		26317598	0,056108839	0,424	3,89
24.53	26040-98-2	Pentacosanol	Alcohols	C25H52O	368,680		3504	7,47049E-06	0,000	0,001
25.92	593-49-7	Heptacosà	Alcans	C27H56	380,734		6341209	0,01351939	0,102	0,94
27.01	506-52-5	Hexacosanol	Alcohols	C26H54O	382,706		5728781	0,0122137	0,092	0,85
29.34	506-46-7	Àcid hexacosanoic (ceròtic)	Àcids carboxílics	C26H52O2	396,690		7064796	0,01506207	0,114	1,04
29.46	22725-64-0	Octacosanal	Aldehyds	C28H56O	408,744		7644448	0,016297882	0,123	1,13
29.55	2004-39-9	Heptacosanol	Alcohols	C27H56O	396,733		48721	0,000103873	0,001	0,01
31.00	630-03-5	Nonacosà	Alcans	C29H60	408,787		1469	3,13189E-06	0,00002	0,0002
31.60	59-02-9	α - tocoferol (vit. E)	Esterols	C29H50O2	430,710		30869181	0,065812766	0,498	4,56
32.16	557-61-9	Octacosanol	Alcohols	C28H58O	410,760		11036330	0,023529338	0,178	1,63
34.16	474-62-4	Campesterol	Esterols	C28H48O	400,680		17015132	0,036276081	0,274	2,51

34.60	506-48-9	Àcid octacosanoic (montànic)	Àcids carboxílics	C28H56O2	424,750		10853898	0,023140395	0,175	1,60
34.76	6624-76-6	Nonacosanol	Alcohols	C29H60O	424,790		5809	1,23847E-05	0,000	0,001
34.86	83-48-7	Estigmasterol	Esterols	C29H48O	412,691		43095627	0,091879419	0,695	6,36
36.48	83-46-5	β- sitosterol	Esterols	C29H50O1	414,706		234993635	0,501003935	3,788	34,69
37.50	593-50-0	Triacantanol	Alcohols	C30H62O	438,813		10556423	0,022506182	0,170	1,56
39.97	506-50-3	Àcid triacontanoic	Àcids carboxílics	C30H60O2	452,796		6129536	0,013068106	0,099	0,90
41.14	559-74-0	Friedelina	Patrò intern	C30H50O	426,717		469045488	1	7,560	69,25

Taula 2: Compostos identificats en la mostra de les fulles de la *Typha angustifolia* ordenats per temps de retenció

D'hidrocarburs alifàtics lineals ($n\text{-C}_{25} - n\text{-C}_{30}$) només se n'ha reconegut un total de tres de diferents en el cromatograma de l'extracte de la fulla de la boga. Els seus homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni no es poden distingir amb claredat. D'entre ells el màxim és l'heptacosà.

Els alcohols primaris ($n\text{-C}_3 - n\text{-C}_{30}$), amb una concentració total de 1284 mg/kg pes sec, són dels compostos més abundants que s'han pogut reconèixer a les fulles de la *Typha*. El seu màxim és l'alcohol de 3 nombres de carbonis.

Els àcids greixosos saturats (108 mg/kg de pes sec) en el rang comprès entre els homòlegs $n\text{-C}_{16}$ i $n\text{-C}_{30}$. Cal destacar un fort predomini dels homòlegs parells sobre els de nombre senar d'àtoms de carboni. És màxim l'àcid oleic o octadecenoic $n\text{-C}_{18}$.

Els àcids fenòlics ($n\text{-C}_9 - n\text{-C}_{11}$) s'han de considerar minoritaris en la tija d'aquesta planta (15 mg/kg de pes sec) i el $C_{\text{màx}}$ se situà en l'àcid sinàpic.

S'ha identificat també una amida, concretament la oleamida, de 18 àtoms de carboni amb una insaturació. A més a més s'ha pogut distingir un aldehyd, també de 18 àtoms de carboni, l'octacosanal.

Els 4 triterpenoides de naturalesa esteroidal identificats en l'extracte de la fulla d'aquesta planta són el campesterol, l'estigmasterol, l' α - tocoferol i, el β -sitosterol. Amb una pes de gairebé 50 ppm.

Els compostos més abundants identificats en l'extracte de les fulles d'aquesta planta es mostren en el cromatograma adjunt.

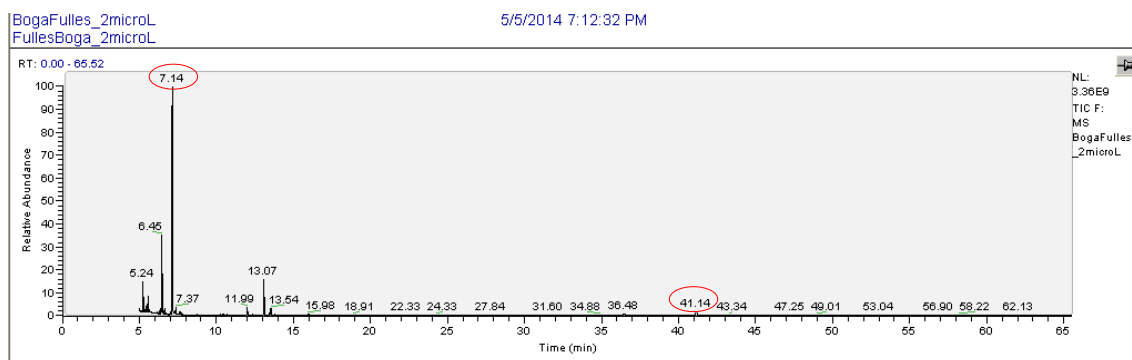


Figura 7: Cromatograma 1, fulles *Typha angustifolia*

Degut a que més enllà del pic 41.14 que és on es situa el patró intern no s'hi ha identificat cap compost i que, el pic 7.54 corresponent al compost número 11 (glicerol) no deixa veure els altres, en el següent cromatograma s'acota una mica més l'escala del temps de retenció.

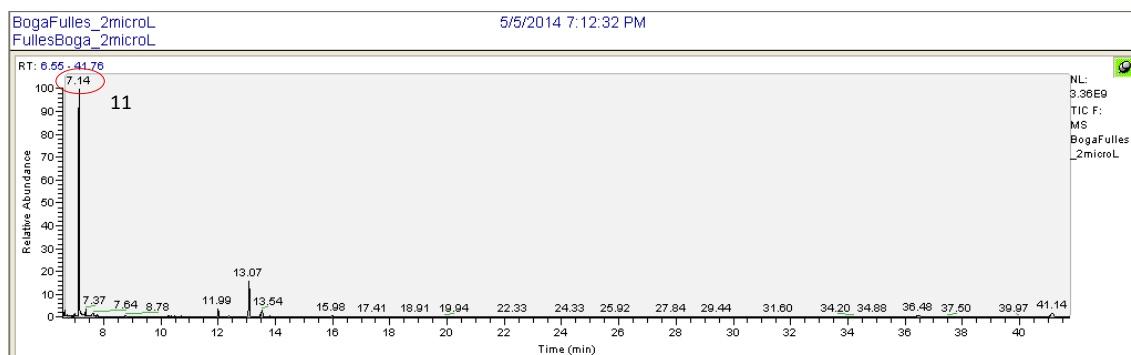


Figura 8: Cromatograma 2, identificació del glicerol en les fulles de la *T.angustifolia*

En la imatge superior, el pic del glicerol no ens permet veure la resta de compostos que tenen menys concentració. És per aquest motiu, que en el següent cromatograma s'obvia i es comença a identificar a partir del temps de retenció d'aquest alcohol.

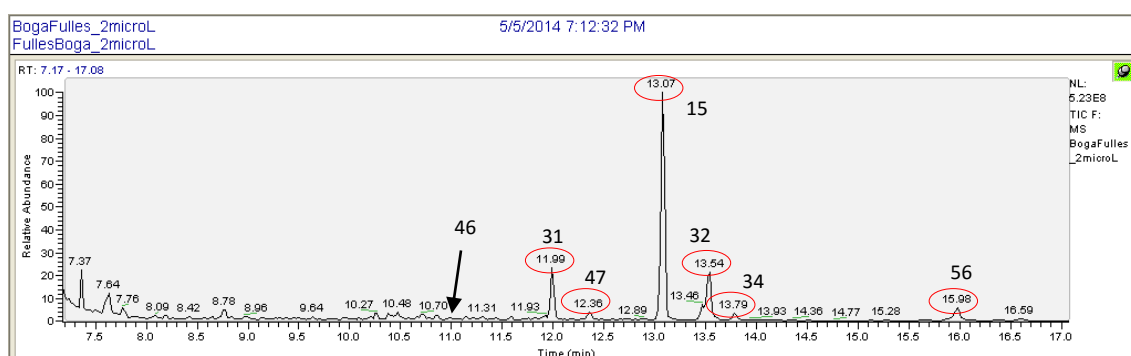


Figura 9: Cromatograma 3, identificació dels compostos fins a TR 17 min en les fulles de la *Typha angustifolia*

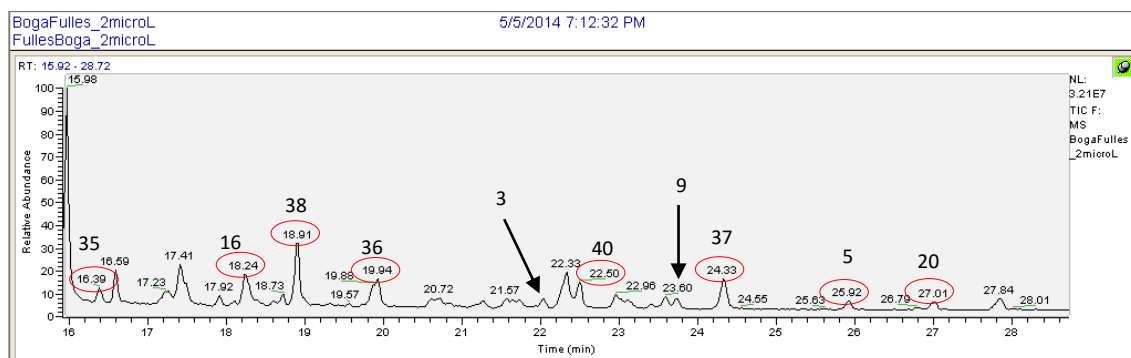


Figura 10: Cromatograma 4, identificació dels compostos fins a TR 28 min en les fulles de la *Typha angustifolia*

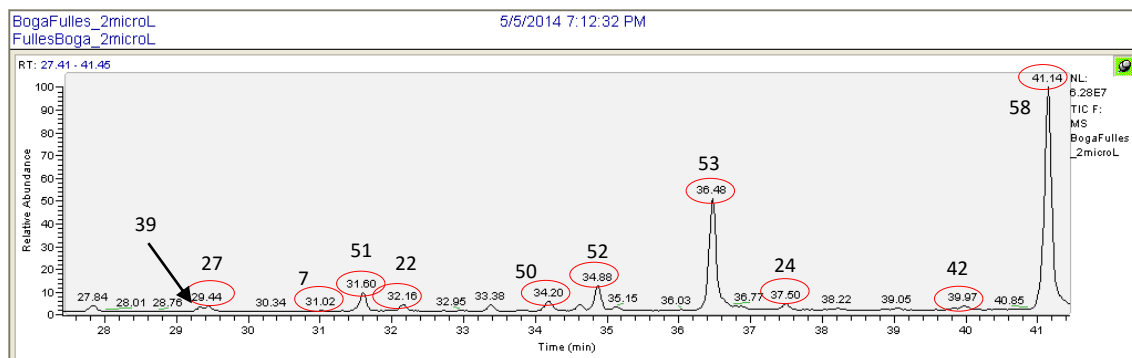
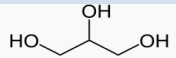
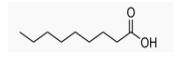

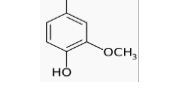
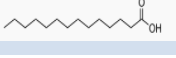
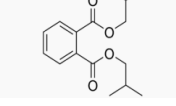
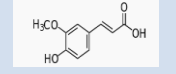
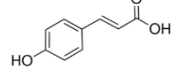
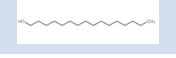
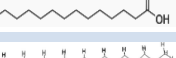
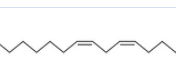

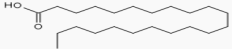



Figura 11: Cromatograma 5, identificació dels compostos fins a TR 41.14 min en les fulles de la *Typha angustifolia*

Inflorescències

RT	CAS n.	NOM	FAMÍLIA	FÓRMULA	PES MOLECULAR	COMPOST	ÀREA	analit/ fridelina	quantitat	PES SEC
07.13	56-81-5	Glicerol	Alcohols	C3H8O3	92,090		4502735543	80,62734702	633,73095	2439,86
07.78	112-05-0	Àcid nonanoic (pelargònic)	Àcids carboxílics	C9H18O2	158,230		78829152	1,411538682	11,09469	42,71
09.64	103-07-7	Àcid dodecanoic (làuric)	Àcids carboxílics	C12H24O2	200,318		7423697	0,132930968	1,04484	4,02
10.26	121-34-6	Àcid vanílic	Àcids fenòlics	C8H8O4	168,140		9073037	0,16246455	1,27697	4,92
10.73	544-63-8	Àcid tetradecanoic (mirístic)	Àcids carboxílics	C14H28O2	228,371		10232519	0,183226586	1,44016	5,54
10.87	84-69-5	Di-isobutil ftalat (DIBP)	Ftalats	C16H22O4	278,350		31041694	0,555841979	4,36892	16,82
11.14	1135-24-6	Àcid ferúlic	Àcids fenòlics	C10H10O4	194,184		6550217	0,11729017	0,92190	3,55
11.28	501-98-4	Àcid p-coumàric	Àcids fenòlics	C9H8O3	164,047		331951	0,005944015	0,04672	0,18
11.40	36653-82-4	Hexadecanol	Alcohols	C16H34O	242,441		15611	0,000279535	0,00220	0,01
12.00	57-10-3	Àcid hexadecanoic (palmític)	Àcids carboxílics	C16H32O2	256,424		60218007	1,07828188	8,47530	32,63
12.47	629-94-7	Heneicosà	Alcans	C21H44	296,574		7507725	0,134435599	1,05666	4,07
13.47	60-33-3	Àcid linoleic	Àcids carboxílics	C18H32O2	280,445		19411288	0,347584405	2,73201	10,52

13.66	12001-36-4	Eicosanal	Aldehids	C20H40O	296,530		11393442	0,204014425	1,60355	6,17
13.80	57-11-4	Àcid octadecanoic (estearic)	Àcids carboxílics	C18H36O2	284,477		26284526	0,470658687	3,69938	14,24
14.51	638-67-5	Tricosà	Alcans	C23H48	324,627		17706501	0,317057972	2,49208	9,59
15.11	629-96-9	Eicosanol	Alcohols	C20H42O	298,547		245016	0,004387331	0,03448	0,13
15.95	301-02-0	Oleamida	Amides	C18H35NO	281,477		18918308	0,338756956	2,66263	10,25
16.28	57402-36-5	Docosanal	Aldehids	C22H44O	324,584		42472580	0,760526887	5,97774	23,01
16.38	506-30-9	Àcid eicosanoic (araquídic)	Àcids carboxílics	C20H40O2	312,540		14398413	0,257822346	2,02648	7,80
17.41	629-99-2	Pentacosà	Alcans	C25H52	352,680		105248709	1,884615275	14,81308	57,03
18.24	661-19-8	Docosanol	Alcohols	C22H46O	326,600		8296716	0,148563511	1,16771	4,50
19.23	630-01-3	Hexacosà	Alcans	C26H54	366,707		9254427	0,165712574	1,30250	5,01
19.94	112-85-6	Àcid docosanoic (behènic)	Àcids carboxílics	C22H44O2	340,583		47096734	0,84332839	6,62856	25,52
21.25	593-49-7	Heptacosà	Alcans	C27H56	380,734		133650909	2,393193675	18,81050	72,42
22.26	506-51-4	Tetracosanol	Alcohols	C24H50O	354,653		5406566	0,096811609	0,76094	2,93
23.51	630-02-4	Octacosà	Alcans	C28H58	394,760		21290576	0,381235505	2,99651	11,54
25.92	630-03-5	Nonacosà	Alcans	C29H560	408,787		133492402	2,3903554	18,78819	72,33
27.01	506-52-5	Hexacosanol	Alcohols	C26H54O	382,706		466108	0,008346271	0,06560	0,25

28.44	638-68-6	Triacotà	Alcans	C30H62	422,813		3493743	0,062560021	0,49172	1,89
31.05	630-04-6	Untriacontà	Alcans	C31H64	436,839		4359406	0,078060845	0,61356	2,36
31.51	59-02-9	α - tocoferol (vit. E)	Esterols	C29H50O2	430,710		78098	0,001398446	0,01099	0,04
32.15	557-61-9	Octacosanol	Alcohols	C28H58O	410,760		2709941	0,048525025	0,38141	1,47
34.16	474-62-4	Campesterol	Esterols	C28H48O	400,680		112089	0,0020071	0,01578	0,06
34.88	83-48-7	Estigmasterol	Esterols	C29H48O	412,691		8570169	0,153460043	1,20620	4,64
36.46	83-46-5	β - sitosterol	Esterols	29H50O1	414,706		114557733	2,05130548	16,12326	62,07
37.48	593-50-0	Triacontanol	Alcohols	C30H62O	438,813		6130662	0,109777491	0,86285	3,32
37.76	469-38-5	Cicloartenol *	Esterols	C30H50O	426,720		19738969	0,35345196	2,77813	10,70
38.16	469-38-5	Cicloartenol	Esterols	C30H50O	426,720		5860062	0,104932046	0,82477	3,18
41.15	559-74-0	Friedelina	Patrò intern	C30H50O	426,717		55846257	1	7,86000	30,26

Taula 3: Compostos identificats en la mostra de les inflorescències de la *Typha angustifolia* ordenats per temps de retenció

En el cas de les inflorescències, el grup d'hidrocarburs alifàtics lineals és més abundant ($n\text{-C}_{21}$ – $n\text{-C}_{31}$). El predomini de la sèrie és senar però tot i així s'han pogut identificar els alcans parells de 26 i 28 número de carbonis. Són màxims de manera bimodal l'heptacosà i el nonacosà.

Els alcohols primaris ($n\text{-C}_3$ – $n\text{-C}_{30}$), amb una concentració total de 2452 mg/kg pes sec, són dels compostos més abundants que s'han pogut reconèixer a les fulles de la *Typha*. El seu màxim és l'alcohol de tres carbonis, conegut com a glicerol. Aquesta vegada el predomini és però de la sèrie parell.

Els àcids greixosos saturats (143 mg/kg de pes sec) en el rang comprès entre els homòlegs $n\text{-C}_9$ i $n\text{-C}_{22}$. Cal destacar un fort predomini dels homòlegs parells sobre els de nombre senar d'àtoms de carboni. Destaca com a pic màxim l'àcid palmític, de 16 carbonis.

Els àcids fenòlics ($n\text{-C}_8$ – $n\text{-C}_{10}$) són un grup reduït. En aquest cas s'identifica l'àcid ferúlic sense distingir la seva isomeria. Afegim al grup d'àcids fenòlics 2 compostos no reconeguts a les fulles de la *Typha*.

S'ha identificat també una amina, concretament la oleamida, de 18 àtoms de carboni amb una insaturació, ja identificada en les fulles. En el cas de les inflorescències però, s'ha pogut distingir un parell d'aldehids, els de 20 i 22 àtoms de carboni. L'octacosanal, de 28 àtoms de carboni no s'ha identificat.

Els esteroides identificats en la mostra de la inflorescència d'aquesta planta són el campesterol, l'estigmasterol, el β -sitosterol i, dues de les formes naturals del tocoferol, l' α i la γ , també coneguts popularment pel nom de vitamina E.

També s'ha reconegut un ftalat, el di-isobutil ftalat (DIBP), associat a la contaminació de la mostra ja que és un plastificant. El seu pes sec total és de 16,82 ppm. La presència d'aquest compost és, probablement, deguda a una contaminació durant el procés d'extracció i tractament de la mostra ja que no és un compost que trobem de forma natural en les plantes.

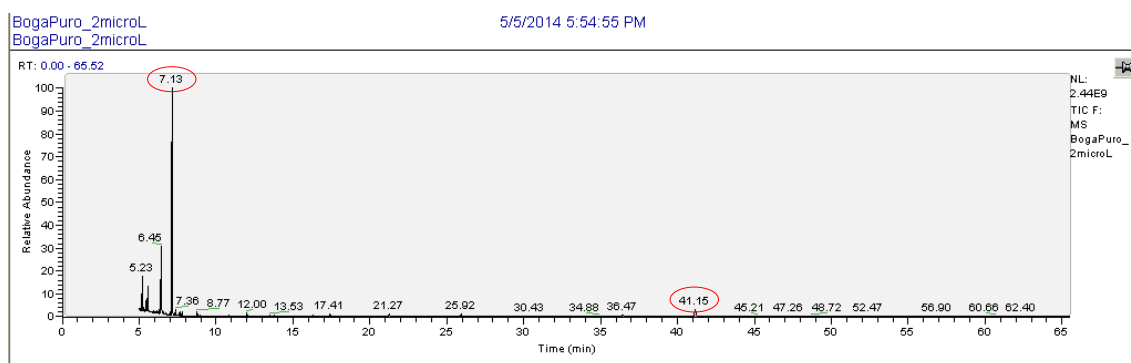


Figura 12: Cromatograma 6, inflorescències de la *Typha angustifolia*

De la mateixa manera que en el cromatograma de les fulles ens cal acotar fins a temps de retenció 41.15 (PI) per tal d'ampliar la imatge. En la figura 13 s'identifica el glicerol i a les següents la resta de compostos evitant el pic d'aquest alcohol ja que amb ell present al cromatograma la resta queden amagats.

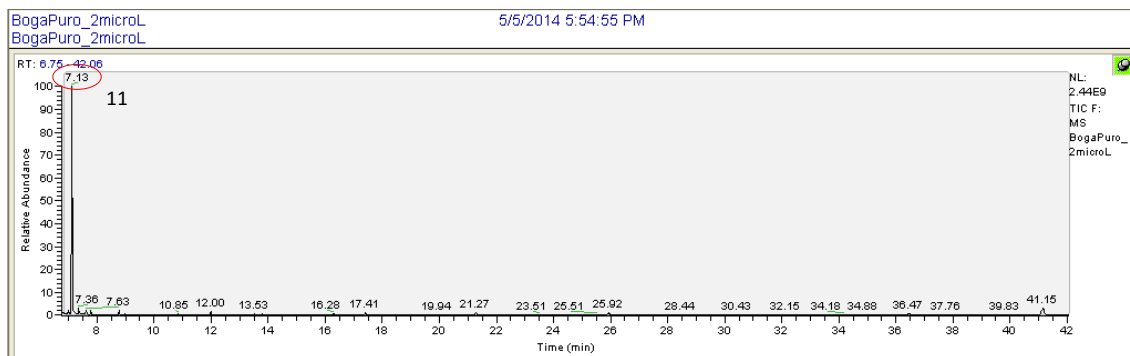


Figura 13: Cromatograma 7, identificació del glicerol en les inflorescències de la *Typha angustifolia*

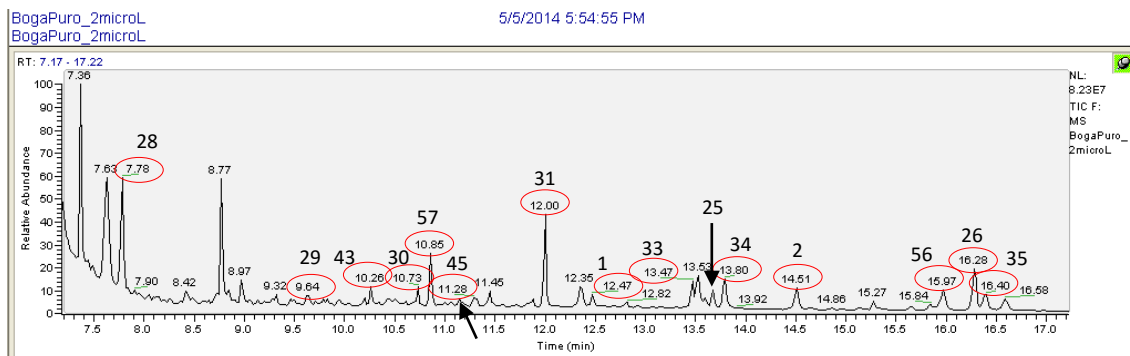


Figura 14: Cromatograma 8, identificació dels compostos fins a TR 17 min en les inflorescències de la *T. angustifolia*

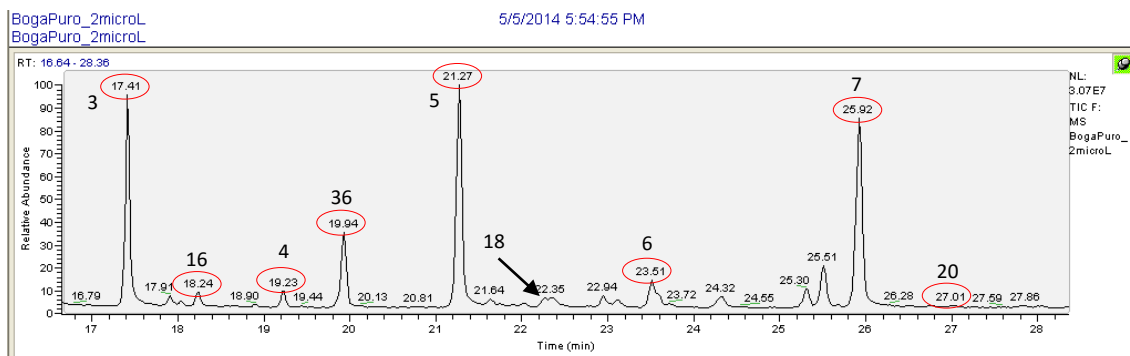


Figura 15: Cromatograma 9, identificació dels compostos fins a TR 28 min en les inflorescències de la *T. angustifolia*

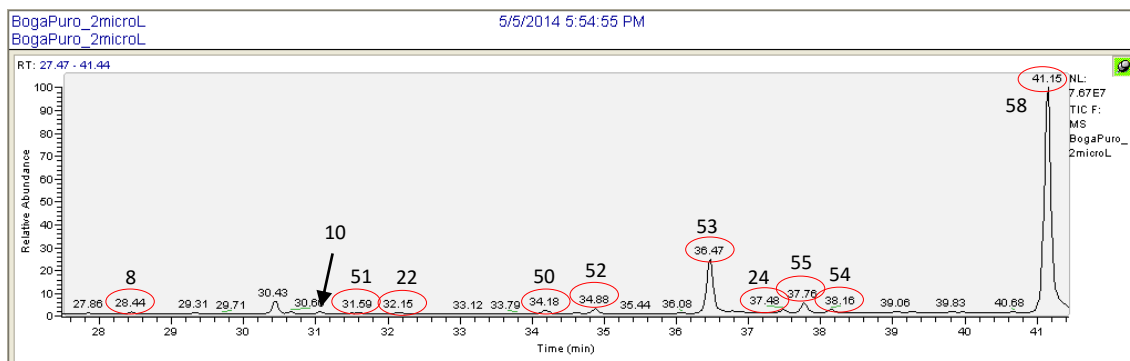


Figura 16: Cromatograma 10, identificació dels compostos fins a TR 41.15 min en les inflorescències de la *T. angustifolia*

Discussió

A continuació es mostra una taula on es resumeix el conjunt de compostos identificats en ambdues mostres de la planta *Typha angustifolia*. Podem visualitzar-los per famílies i ordenats per nombre de carbonis ascendent.

	núm. compost	núm. Carbonis	NOM COMPOST	CAS n.	Fulles (ppm)	Inflorescències (ppm)
ALCANS	1	21	Heneicosà	629-94-7	-	4,07
	2	23	Tricosà	638-67-5	-	9,59
	3	25	Pentacosà	629-99-2	0,74	57,03
	4	26	Hexacosà	630-01-3	-	5,01
	5	27	Heptacosà	593-49-7	0,94	72,42
	6	28	Octacosà	630-02-4	-	11,54
	7	29	Nonacosà	630-03-5	0,0002	72,33
	8	30	Esqualè	111-02-4	0,72	-
	9	30	Triacontà	638-68-6	-	1,89
	10	31	Untriacontà	630-04-6	-	2,36
ALCOHOLS	11	3	Glicerol	56-81-5	1086,25	2439,86
	12	16	Hexadecanol	36653-82-4	0,05	0,01
	13	18	Octadecanol	112-92-5	0,01	-
	14	20	Eicosanol	629-96-9	0,35	0,13
	15	20	Fitol	7541-49-3	189,9	-
	16	22	Docosanol	661-19-8	3,18	4,50
	17	23	Tricosanol	3133-01-5	0,002	-
	18	24	Tetracosanol	506-51-4	0,002	2,93
	19	25	Pentacosanol	26040-98-2	0,001	-
	20	26	Hexacosanol	506-52-6	0,85	0,25
	21	27	Heptacosanol	2004-39-9	0,01	-
	22	28	Octacosanol	557-61-9	1,63	1,47
	23	29	Nonacosanol	6624-76-6	0,001	-
	24	30	Triacontanol	593-50-0	1,56	3,32
ALDEHIDS	25	20	Eicosanal	12001-36-4	-	6,17
	26	22	Docosanal	57402-36-5	-	23,01
	27	28	Octacosanal	22725-64-0	1,13	-
ÀCIDS CARBOXÍLICS	28	9	À. nonanoic (pelargònic)	112-05-0	-	42,71
	29	12	À. dodecanoic (làuric)	103-07-7	-	4,02
	30	14	À. tetradecanoic (mirístic)	544-63-8	-	5,54
	31	16	À. hexadecanoic (palmític)	57-10-3	37,32	32,63
	32	18	À. octadecenoic (oleic)	112-80-1	45,38	-
	33	18	À. octadecanoic (esteàric)	57-11-4	5,45	14,24
	34	18	À. linoleic	60-33-3	-	10,52
	35	20	À. eicosanoic (araquídric)	506-30-9	1,30	7,8
	36	22	À. docosanoic (behènic)	112-85-6	2,00	25,52
	37	24	À. tetracosanoic (lignocèric)	557-59-5	3,89	-

	38	25	2,3-bis(trimethylsilyloxy)propyl hexadecanoate	1188-74-5	6,43	-
	39	26	À. hexacosanoic (ceròtic)	506-46-7	1,04	-
	40	27	1,3-bis(trimethylsilyloxy)propan-2-yl octadec-9-enoate	56554-42-8	2,30	-
	41	28	À. octacosanoic (montànic)	506-48-9	1,60	-
	42	30	À. triacontanoic	506-50-3	0,90	-
ÀCIDS FENÒLICS	43	8	Àcid vanillic	121-34-6	-	4,92
	44	9	Àcid siríngic	530-57-4	0,08	-
	45	9	Àcid <i>p</i> - coumàric	501-98-4	0,002	0,18
	45	10	Àcid <i>cis</i> -ferúlic	1014-83-1	2,26	-
	47	10	Àcid <i>trans</i> -ferúlic	537-98-4	5,69	-
	48	10	Àcid ferúlic	1135-24-6	-	3,55
	49	11	Àcid sinàpic	530-59-6	6,95	-
ESTEROLS	50	28	Campesterol	474-62-4	2,51	0,06
	51	29	α - tocoferol (vit. E)	59-02-9	4,56	0,04
	52	29	Estigmasterol	83-48-7	6,36	4,64
	53	29	β - sitosterol	83-46-5	34,69	62,07
	54	30	Cicloartenol	49-38-5	-	3,18
	54*	30	Cicloartenol*	49-38-5	-	10,7
AMIDES	55	18	Oleamida	301-02-0	21,66	10,25
FTALATS	56	16	Di-isobutil ftalat (DIBP)	84-69-5	-	16,82
PATRÓ INTERN	57	30	Friedelina	559-74-0	69,25	30,26
TOTAL EN PES SEC (ppm)					462,70	567,68

Taula 4: Quantificació dels compostos en ambdós materials vegetals, fulles i inflorescències

Per tal de poder millorar la volatilitat, l'estabilitat tèrmica i la detecció de l'analit així com permetre l'anàlisi de certs compostos, cal derivatitzar-los. Aquest procés es fa mitjançant l'addició d'un altre compost, en el cas del present projecte va ésser el BSTFA i, consisteix en la substitució d'un hidrogen àcid amb un grup alquilsilil.

Aquest procés implica que els compostos de la taula adjunta tals com alcohols, àcids carboxílics, àcids fenòlics i esterols s'hagin identificat sililats. El cicloartenol és l'únic compost d'aquest tipus que es va identificar sililat i sense sililar(*).

Alcans

Les cadenes d'alcans es poden classificar segons la seva longitud i vincular a un tipus de vegetació concreta i la seva localització. Quan la distribució dels *n*-alcans és centrada en les cadenes de més de 22 àtoms de carboni i predominen els homòlegs de nombre senar d'àtoms de carboni, hom considera que provenen de les ceres epicuticulars de plantes superiors; les distribucions dels alcans amb màxim a C₂₃-C₂₇ són representatives de maresmes, i les distribucions centrades entre C₂₉ i C₃₁ usualment corresponen a vegetació de prades o pantans (de las Heras, 1991).

En l'histograma, un fort predomini entre la cadena senar vers la parell (Wang, Chen, & Berry, 2003) en ambdues mostres i, on el pic més elevat és l'hidrocarbur de 27 àtoms de carboni tot i que l'hidrocarbur de 29 el segueix molt proper. Així doncs, tal i com cita l'autor, es confirma la relació entre la mostra de planta presa als aiguamolls i la cadena amb un màxim entre el carboni 23 i 27.

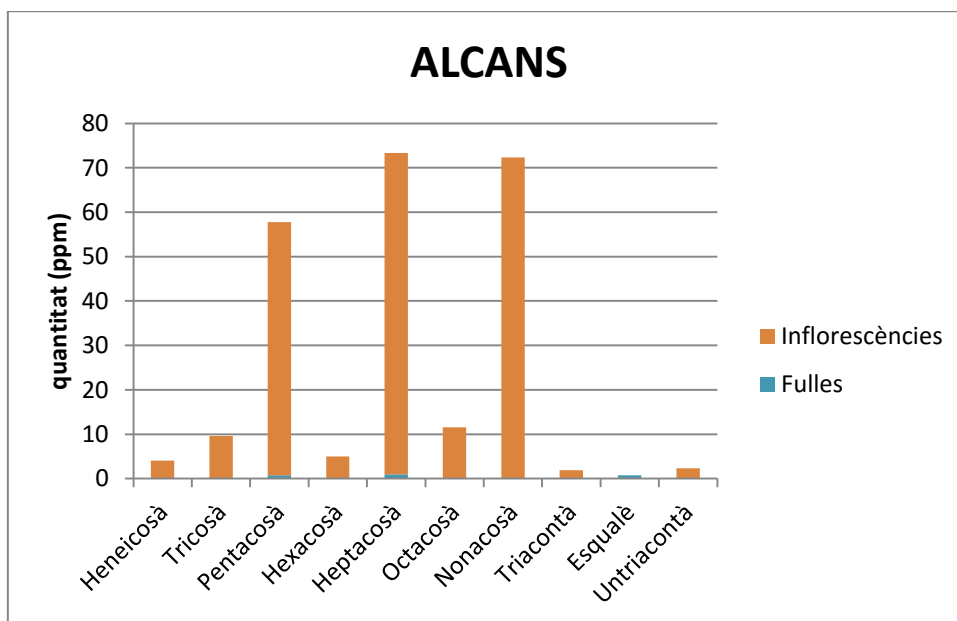


Figura 17: Histograma alcans

El grup dels alcans és sens dubte, després dels àcids carboxílics, el més nombrós en quant a pes total ja que el valor ascendeix a 239 ppm. La importància d'aquest valor recau majoritàriament a les inflorescències ja que elles soles sumen un total de més de 236 ppm. Com a compost a destacar hi ha l'esqualè, que és actualment utilitzat com a coadjuvant per a potenciar alguna vacuna ja que estimulen el sistema immune i augmenten la resposta immunitària.

Alcohols

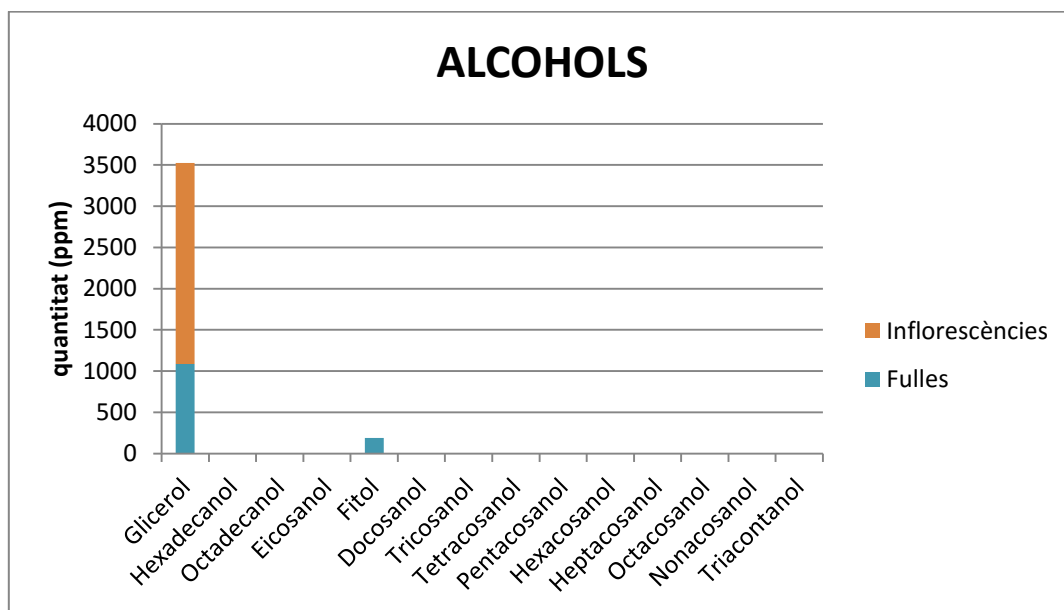


Figura 18: Histograma alcohols

En el cas dels alcohols, veiem una distribució força homogènia a excepció del glicerol que surt en una quantitat exagerada, concretament hi ha 1086 ppm per a les fulles i gairebé 2440 ppm per a les inflorescències. Degut a que és un compost més polar que el nostre patró intern, s'ha arribat a la conclusió que no són prou afins i que el patró intern utilitzat no és l'adient per a quantificar aquest ni d'altres compostos suficientment polars. És per aquest motiu que es procedeix a suprimir el pic en el cromatograma (Figures 8 i 13) i en la següent imatge aquest compost oxigenat.

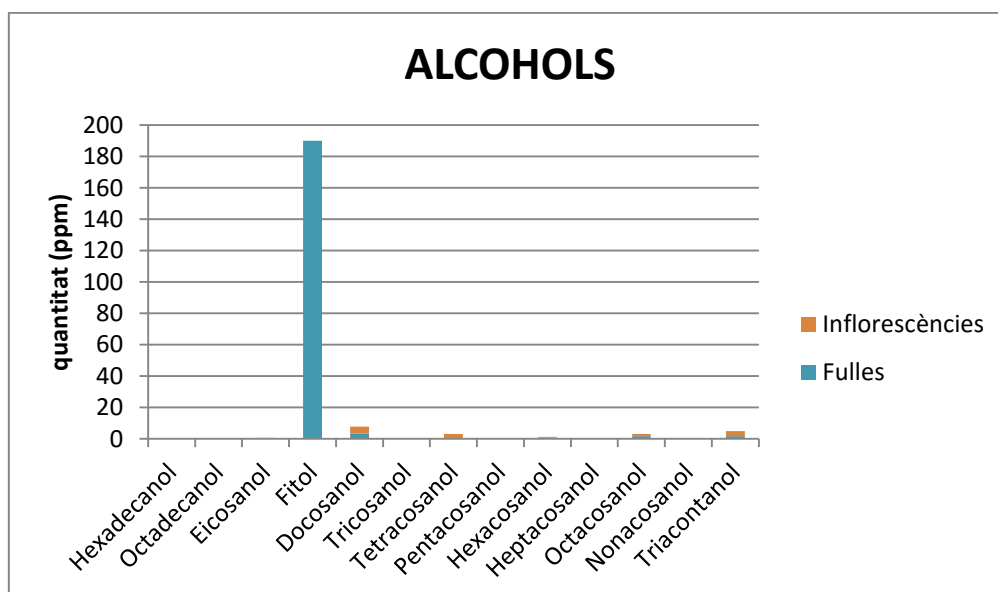


Figura 19: Histograma alcohols exceptuant el glicerol

En aquesta segona versió del histograma per a la família dels alcohols es veu una escala molt més reduïda tot i que el fitol ens amaga la resta de compostos que es visualitzen molt lleugerament, sobretot en el cas de les fulles.

Els alcohols normalment comprenen distribucions d'homòlegs entre 14 i 34 àtoms de carboni, amb predomini dels de longitud de cadena de nombre parell. Els *n*-alcanols de cadena curta presenten distribucions centrades al voltant de l'hexadecanol i provenen d'algues. Les distribucions centrades al voltant de l'alcohol de 22 àtoms de carboni es troben en microorganismes que descomponen algues. Finalment els alcohols de cadena llarga, centrats al voltant de C₂₆ provenen de plantes superiors (de las Heras, 1991).

En el següent histograma es plasmen els alcohols trobats amb una quantitat similar, és a dir, tots a excepció del glicerol per error en l'elecció del patró intern i el fitol per ser-hi en molta més quantitat que la resta. Així doncs, es pot veure que tenen un predomini parell en les dues mostres analitzades i en ambdues també hi ha una major quantitat en el cas del alcohol de 22 carbonis. També s'observa l'alcohol de 26 àtoms de carboni típic de plantes superiors com indica l'autor citat.

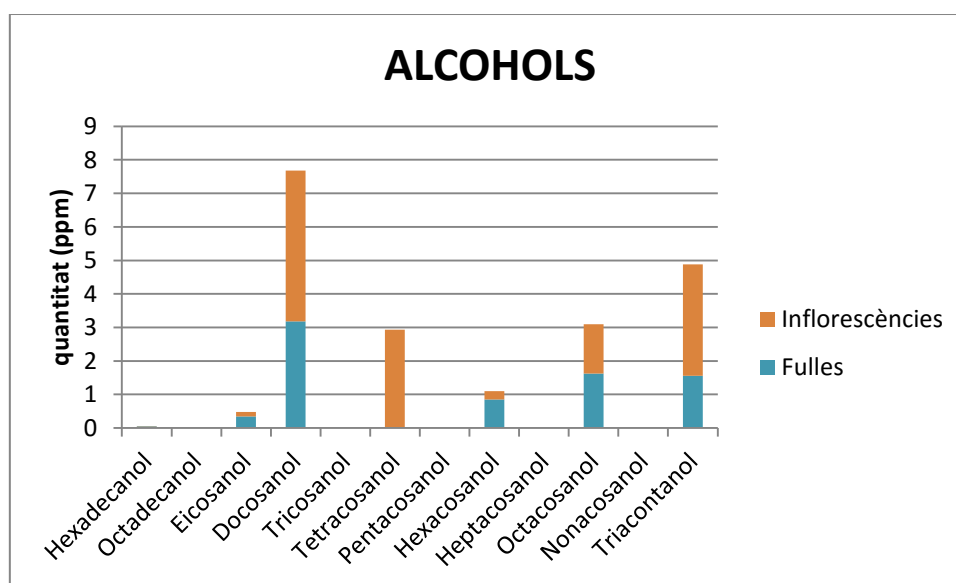


Figura 20: Histograma alcohols ampliat (tapant el fitol)

Els alcohols són una família molt nombrosa quantitativament parlant ja que, si obviem el glicerol, el pes total per a les fulles d'aquest grup d'hidrocarburs lineals és de gairebé 198 ppm i per a les inflorescències de 13 ppm, fent un total de més de 200 ppm.

Degut a la poca quantitat d'alguns dels alcohols, en els cromatogrames es confonen els pics amb la línia de base, per aquest motiu no estan indicats en les imatges de les figures ja que portaria a confusió.

Aldehids

Els *n*-alcanals de longitud de cadena superior a C₂₂ i predomini dels homòlegs amb nombre parells d'àtoms de carboni, es considera que provenen de les plantes superiors, siguin gimnospermes o angiospermes, on els aldehids són l'intermedi biosintètic d'oxidació d'alcohols a àcids dins les ceres epicuticulars (de las Heras, 1991).

Se n'ha identificat un total de tres, tots ells parells. Dos d'ells en les inflorescències i, el de cadena més llarga en les fulles tot i que hi es present en menor quantitat que els altres dos. En aquest cas el pic més elevat ha estat l'aldehid de 22 àtoms de carboni, conegut com docosanal. Altra vegada, corroborarem el que cita l'autor.

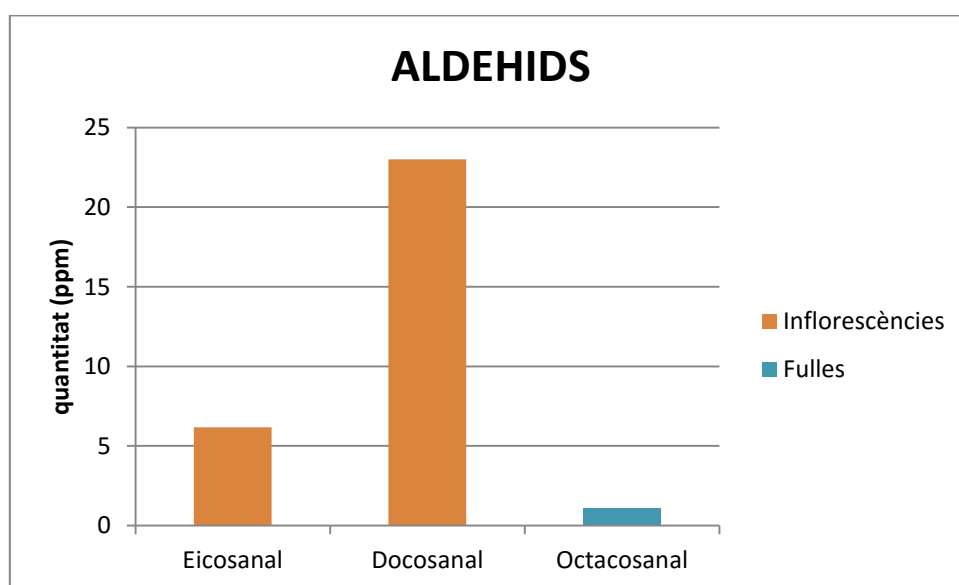


Figura 21: Histograma aldehids

Àcids carboxílics

Els àcids carboxílics són el grup d'hidrocarburs lineals oxigenats més nombrós que s'ha quantificat en conjunt de les dues mostres. També és el grup on hi ha aproximadament el mateix pes sec en fulles i inflorescències, 108 i 143 ppm, respectivament.

La tendència observada és que en les fulles s'han identificat els àcids de cadena més llarga i, en les inflorescències els de cadena més curta, havent-hi una intersecció amb àcids d'entre 16 i 20 àtoms de carboni, exceptuant l'àcid linoleic $n\text{-C}_{18:2}$. El predomini en aquesta família per a les dues mostres de la *Typha angustifolia* és parell i, el compost més abundant és l'àcid hexadecanoic, conegut vulgarment com a àcid palmític.

Les distribucions amb predomini dels homòlegs de C_{24} , C_{26} i C_{28} són degudes a plantes superiors (de las Heras, 1991). En el nostre cas, no hi ha gaire predomini d'aquesta sèrie en les mostres tot i que sí que s'ha identificat una lleugera quantitat de cada un dels àcids en les fulles.

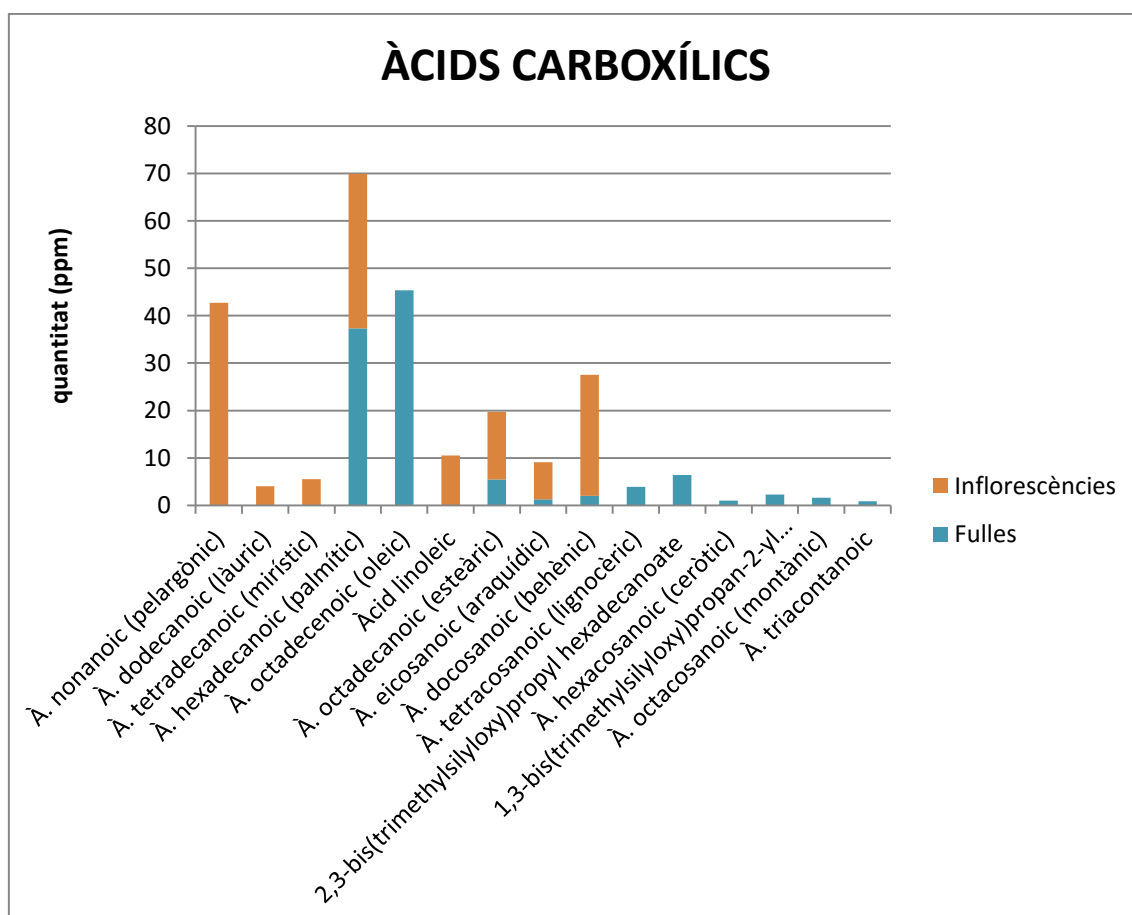


Figura 22: Histograma àcids carboxílics

Àcids fenòlics

L'anàlisi de *T. latifolia* mostra la presència d'onze tipus de compostos fenòlics (Ozawa & Imagawa, 1988), en el nostre cas però, el grup queda reduït fins a sis. Els àcids fenòlics no han sigut un dels grups més abundants, amb un pes total de 23 ppm per ambdues mostres. Els compostos identificats en les fulles no ho han estat en les inflorescències a excepció de l'àcid p-coumàric i de l'àcid ferúlic. En el primer compost, a les fulles se n'ha quantificat fins a 100 vegades menys que en les inflorescències i, en el segon compost, en les fulles se n'han pogut distingir les dues isomeries però en el cas de les inflorescències no era prou clar de manera que no s'ha pogut fer aquesta separació.

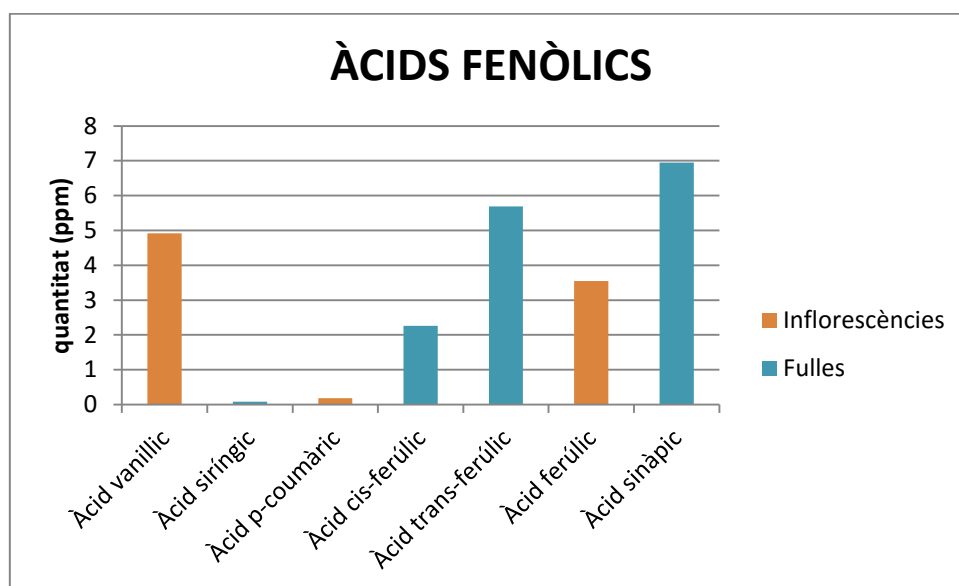


Figura 23: Histograma àcids fenòlics

Esterols

Els esterols són un conjunt de quatre anells cíclics que poden tenir com a origen l'esqualè, per aquest motiu era d'esperar que, en el cas de les fulles que se'n va identificar, també hi haguessin esterols. Pel que fa a les inflorescències l'esqualè no era prou clar per identificar-lo amb seguretat o bé hi era present amb molt poca quantitat, cosa que va fer que no es pogués quantificar.

El compost més abundant en ambdues mostres ha estat el β -sitosterol arribant gairebé a les 100 ppm de pes sec. En el cas de les inflorescències s'ha identificat el cicloartenol i, en més quantitat, el cicloartenol sililat, mentre que en les fulles no s'ha pogut distingir amb claredat. El tocoferol hi és present en fulles i inflorescències en la seva forma alfa, com a compost té importància ja que és considerat un antioxidant natural i, l'estat alfa, una de les 8 formes naturals de la vitamina E.

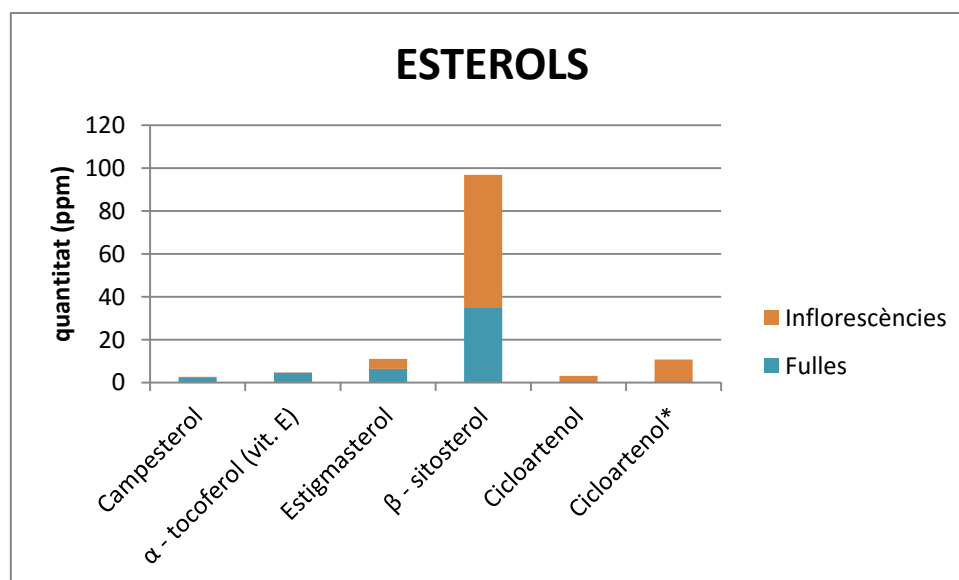


Figura 24: Histograma esterols

Amides

Les amides són els únics compostos nitrogenats identificats en les dues mostres de *Typha angustifolia* analitzades. Concretament s'ha identificat la oleamida, de 18 àtoms de carboni, en les fulles amb una quantitat de 22 ppm i en les inflorescències de 10 ppm.

El fet d'identificar l'oleamida en la mostra, ens fa relacionar-la amb l'àcid oleic, de 18 àtoms de carboni també, identificat en les fulles de la planta.

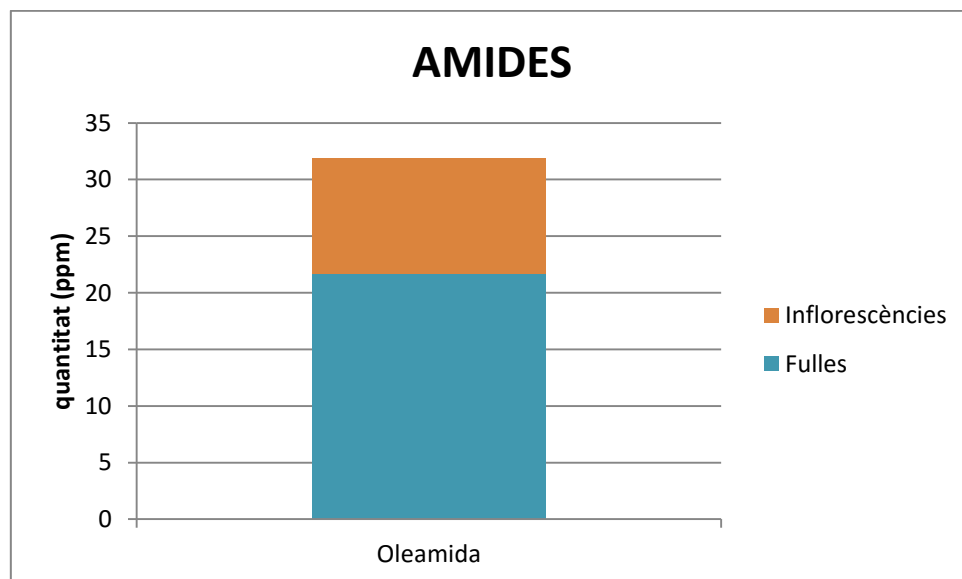


Figura 25: Histograma amides

Ftalats

Els ftalats són generalment coneguts com a agents plastificants ja que s'introdueixen en els polímers per donar-los flexibilitat. De les dues mostres analitzades, només conté di-isobutil ftalat (DIBP) la de les inflorescències. Aquest compost té una relació directa, en el nostre cas, amb un contaminant i està en la mostra per una mala manipulació d'aquesta durant el procés d'extracció o anàlisi.

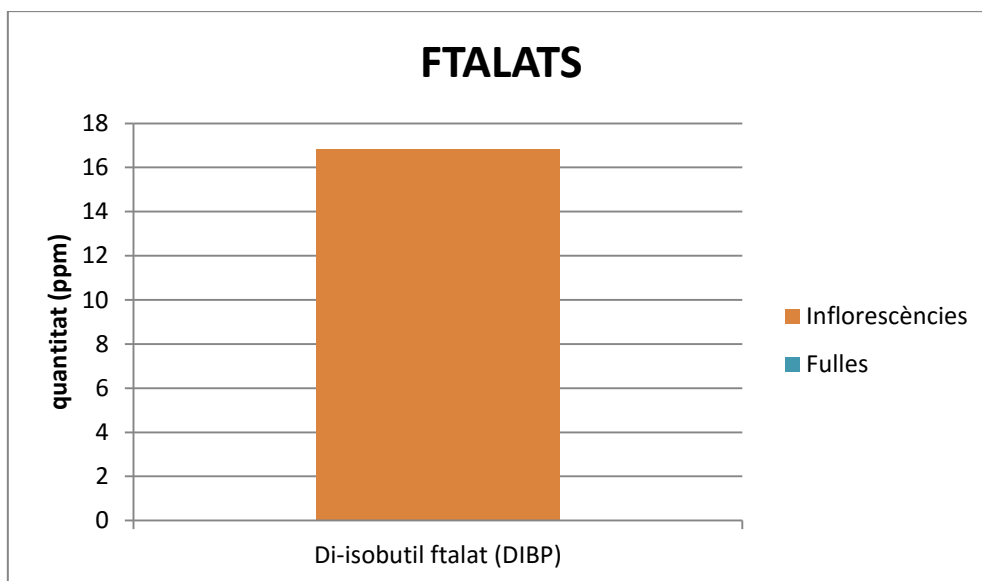


Figura 26: Histograma ftalats

Patró intern

El patró intern utilitzat, com ja s'ha explicat al llarg del treball, va ésser la friedelina. Es tenia la certesa d'identificar el compost en ambdues mostres però ja que se'n va introduir la mateixa quantitat en les dues, es podia suposar que se n'identificaria també un valor igual, si més no, aproximat. Com es pot veure en l'histograma adjunt, en la mostra de les fulles hi ha més del doble de friedelina que en la mostra de les inflorescències, fent així un pes de 70 ppm per a la primera i d'unes 30 per a la segona.

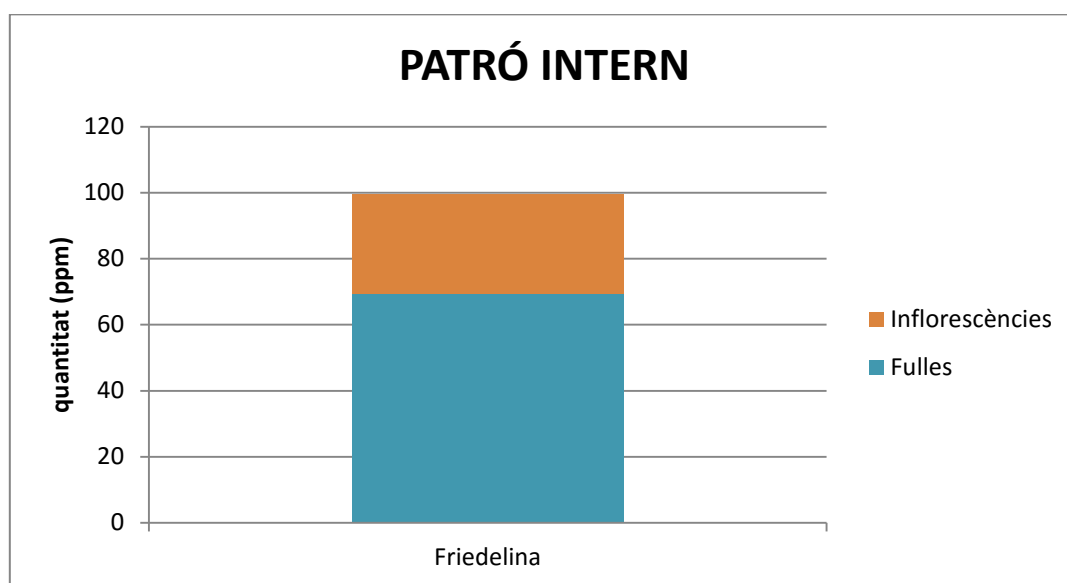


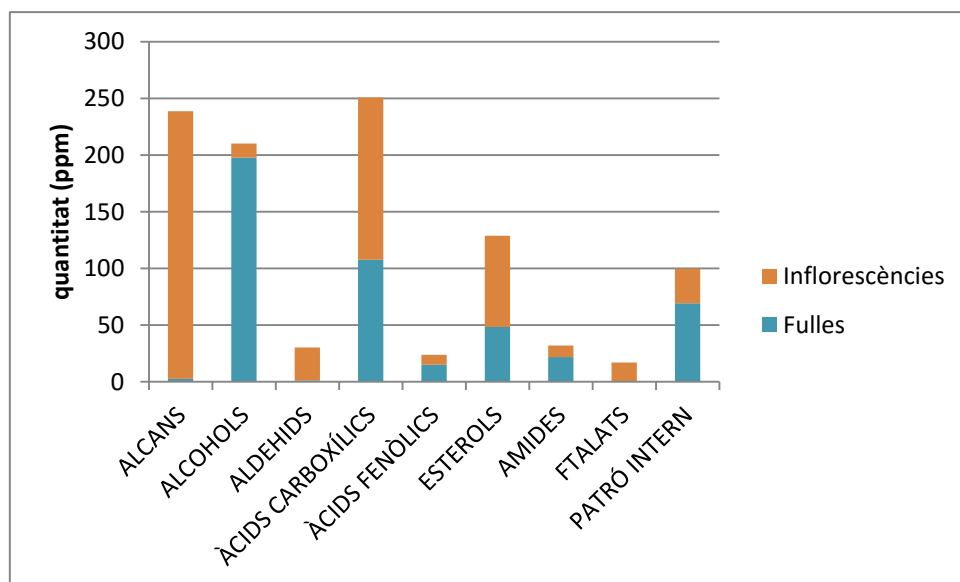
Figura 27: Histograma friedelina (PI)

Typha angustifolia

En el següent quadre es mostra un resum de les famílies de compostos que s'han identificat en les mostres de la *Typha* així com les seves quantitats en fulles i inflorescències i, la suma total. S'observa que els compostos més abundants són els àcids carboxílics seguits dels alcohols si els classifiquem per oxigenats - no oxigenats. En canvi, si fem una classificació més general, la segona posició és per als hidrocarburs lineals saturats. Un grup força abundant també són els esterols, tots ells molt propis de material vegetal. Els menys abundants són les amides i els aldehids, se n'ha identificat menys compostos tot i que potser amb més quantitat.

	Fulles	Inflorescències	TOTAL (ppm)
ALCANS	2,4002	236,24	238,6402
ALCOHOLS	197,546	12,61	210,156
ALDEHIDS	1,13	29,18	30,31
ÀCIDS CARBOXÍLICS	107,61	142,98	250,59
ÀCIDS FENÒLICS	14,982	8,65	23,632
ESTEROLS	48,12	80,694	128,814
AMIDES	21,66	10,25	31,91
FTALATS	-	16,82	16,82
PATRÓ INTERN	69,25	30,26	99,51

Taula 5: Pesos en ppm de les dues mostres i la seva suma



Conclusions

En les mostres analitzades mitjançant la tècnica de GC-MS de *T. angustifolia* s'han identificat un total de 57 compostos classificats en 9 famílies segons la seva tipologia.

S'ha pogut establir la relació dels compostos de 22 àtoms de carboni amb les plantes situades en aiguamolls, com ho és en el nostre cas la boga de fulla estreta. Aquest fet s'ha observat en aldehids i alcohols. En el cas dels alcans, destacar que majoritàriament s'han identificat en inflorescències, el rang cal ampliar-lo als hidrocarburs d'entre 23 i 27 àtoms de carboni.

Els alcohols són, contràriament als alcans, identificats en gran part a les fulles de la planta. El més abundant, sens dubte, és el fitol però només ha estat identificat a la mostra de les fulles de la *Typha*.

Tal i com ja s'ha anat esmentant al llarg del present projecte, hi ha molt poca bibliografia escrita sobre la *Typha angustifolia* i la *Typha latifolia*, és precisament un dels motius pels quals es va escollir la planta com a objecte d'aquest estudi. A data d'avui s'han identificat un gran nombre de compostos, una part d'ells ja descrits en *Typhes* com els alguns alcans o el cas dels ferulats i coumarats, d'altres descrits en plantes superiors com els alcohols, aldehids, esterols o els àcids carboxílics i, finalment, d'altres que no surten referenciats com les amides.

Bibliografia

- Basas, J. (2015). *Estudi de biomarcadors lipídics de la conca mediterrània i les seves implicacions geoquímiques en sistemes aquàtics*. Manresa.
- Crawford scientific. (2016). *Chromacademy*. Consultat el 24 / 05 / 2016, a <http://www.chromacademy.com/>
- de las Heras, F. (1991). *Geoquímica orgànica de les conques lacustres fòssils*. Barcelona: Institut d'estudis Catalans.
- Escarpa, A., & González, M. (2001). Approach to the content of total extractable phenolic compounds from different food samples by comparison of chromatographic and spectrophotometric methods. *Analytica Chimica Acta*, 119-127.
- Flora y fauna de Malpica del Tajo*. (2016). Consultat el 26 / 04 / 2016, a <http://www.acorral.es/malpiweb/florayfauna/espada.html>
- Font, X., Generalitat de Catalunya, & Universitat de Barcelona. (2016). *Mòdul Flora i Vegetació. Banc de Dades de Biodiversitat de Catalunya*. Consultat el 31 / 03 / 2016, a <http://biodiver.bio.ub.edu/biocat/>
- GBIF. (2016). *Global Biodiversity Information Facility*. Consultat el 20 / 06 / 2016, a <http://www.gbif.org/>
- He, D., Simoneit, B., Jara, B., & Jaffé, R. (2015). Gas chromatography mass spectrometry based profiling of alkyl coumarates and ferulates in two species of cattail. *Phytochemistry Letters* (13), 91-98.
- Isidorov, V., & Szczepaniak, L. (2009). Gas chromatographic retention indices of biologically and environmentally important organic compounds on capillary columns with low-polar stationary phases. *Journal of Chromatography* (1216), 8998-9007.
- Jennings, W., & Shibamoto, T. (1980). Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by capillary gas chromatography. *Academic Press*.
- Ozawa, T., & Imagawa, H. (1988). Polyphenolic Compounds from Female Flowers of *Typha latifolia* L. *Agricultural and Biological Chemistry* 52 (2), 595-597.
- Rodríguez, A. (2012). *La serranía natural*. Consultat el 09 / 06 / 2016, a <http://www.laserranianatural.com/tag/typha-latifolia/>
- Stevens, M. (25 / 05 / 2006). *Natural Resources Conservation Service*. Consultat el 25 / 06 / 2016, a <http://plants.usda.gov/core/profile?symbol=TYAN>
- Vive la naturaleza*. (2001-2016). Consultat el 25 / 04 / 2016, a <http://www.vivelanaturaleza.com/botanica/Espadana.php>

Wang, X., Chen, R., & Berry, A. (2003). Sources and preservation of organic matter in Plum Island salt marsh sediments (MA, USA): long-chain n-alkanes and stable carbon isotope compositions. *Estuarine Coastal and Shelf Science* (58), 917-928.

Wikipedia. (2016). Consultat el 24 / 06 / 2016, a https://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor

Summary

This project is intended to characterize qualitatively and quantitatively the components of the aerial parts of *Typha angustifolia* plant from Typhaceae family that is very common in rivers or in wetland lenses.

It starts with a sample extracted and processed; therefore, the main objective is the comparison with the possible biography of the plant already written and the identification of chemical components that form it. The samples of fruits and leaves of the plant were taken in the wetlands of Bòbila de Santpedor and processed using the technique of gas chromatography analysis of a subsequent mass spectrometry (GC-MS). The choice of this technique is justified because it is very reliable and allows the identification of a wide range of chemical components.

Due to the limited biography written about the chemical composition of *T. angustifolia* I have performed a thorough sweep of the two samples (leaves and flowers) identifying in them a total of 57 compounds clearly.

Until today, a variety of compounds have been isolated and characterized, including eleven phenolic compounds identified in the female flowers of *T. latifolia*, a new flavonol glucoside, three fatty acids and three steroids, several free and alacyl glucosylated stigmaterols, two carotenoid-like compounds and 2-chlorophenol and salicyl aldehyde in extracts of *T. latifolia* (He, Simoneit, Jara & Jaffé, 2015). From there, I seek to go a step further and not only try to identify the compounds described hitherto, but also attempt to identify new ones.

From the study of (Basas, 2015) the plant is chose because it has not been so much studied but contradictorily is used for many years in various applications and known around. We could compare it with other cattails or rushes because of their morphological and phytochemical similarities.